

10/525008

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/023875 A1

525 008

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/653,
43/76, 43/40, 33/12 // (A01N 43/653, 43:76, 43:40, 33:12,
25:30) (A01N 43/76, 25:30) (A01N 43/40, 25:30) (A01N
33/12, 25:30)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008837

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. August 2003 (08.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 37 885.1 19. August 2002 (19.08.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOBER, Reiner
[DE/DE]; Im Schlittweg 20, 67136 Fussgönheim (DE).
PARG, Adolf [DE/DE]; Paray-Le-Monial-Str. 8, 67098
Bad Dürkheim (DE). FRIES, Jürgen [DE/DE]; Königstr.
63, 67067 Ludwigshafen (DE). ZIEGLER, Hans
[DE/DE]; Pfalzring 91, 67112 Mutterstadt (DE).(74) Anwalt: KINZEBACH, Werner; Reitstötter, Kinzebach
& Partner (GbR), Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AGENTS CONTAINING CARBOXYLIC ACID AND THE USE OF THE SAME IN PLANT CULTIVATION

(54) Bezeichnung: CARBONSÄURE-HALTIGE MITTEL UND DEREN VERWENDUNG IM PFLANZENANBAU

(57) Abstract: The invention relates to agents containing carboxylic acid and based on active ingredients which have a bioregulatory action and are from the class of triazoles, and to the use of the same as bioregulators in plant cultivation.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft carbonsäure-haltige Mittel auf Basis bioregulatorisch wirksamer Wirkstoffe aus der Klasse der Triazole sowie deren Verwendung als Bioregulator im Pflanzenanbau.

WO 2004/023875 A1

Carbonsäure-haltige Mittel und deren Verwendung im Pflanzenanbau

Die vorliegende Erfindung betrifft carbonsäure-haltige Mittel auf
5 Basis bioregulatorisch wirksamer Wirkstoffe aus der Klasse der Triazole sowie deren Verwendung als Bioregulator im Pflanzenanbau.

10 Triazole stellen eine bedeutende Wirkstoffklasse im Bereich der Pestizide dar. Als Inhibitoren der Ergosterol-Biosynthese werden sie primär als Fungizide eingesetzt (siehe beispielsweise DE 195 20 935 A1). Vereinzelt finden Triazole auch als Pflanzenwachstumsregulatoren Anwendung. Darüber hinaus werden verschiedenen
15 der eigentlich fungizid wirkenden Triazole gelegentlich auch pflanzenwuchsregulierende Eigenschaften zugeschrieben (siehe beispielsweise EP 0 040 345 A2; EP 0 057 357 A2). So hemmen Paclobutrazol und Uniconazole die Gibberellin-Biosynthese und damit die Zellstreckung und -teilung.

20 Zu weiteren auf dem Gebiet der Landwirtschaft eingesetzten bioregulatorischen Wirkstoffen gehören beispielsweise quaternäre Verbindungen, deren wichtigste Vertreter N,N,N-Trimethyl-N- β -chloroethyl-ammoniumchlorid (CCC, Chlorcholinchlorid, Chlormequatchlorid, DE 12 94 734), N,N-Dimethylmorpholiniumchlorid (DMC, DE 16
25 42 215) und N,N-Dimethylpiperidiniumchlorid (DPC, MQC, Mepiquatchlorid, DE 22 07 575) sind. Diese Wirkstoffe, insbesondere Chlormequatchlorid und Mepiquatchlorid, werden typischerweise im Getreideanbau in vergleichsweise hohen Dosen eingesetzt. Die Aufwandmenge dieser Wirkstoffe pro Applikation beträgt in der Regel
30 0,3 - 1,5 kg/ha. Die Produkte sind beispielsweise als wäßrige Wirkstoffkonzentrate (z.B. Cycocel® und Terpal-Marken (Gemische mit Ethephon) als SL-Mischungen, BASF) im Handel erhältlich.

35 Die Wirkstoffe aus der Klasse der quaternierten Ammoniumverbindungen können auch zusammen mit weiteren bioregulatorisch wirksamen Verbindungen eingesetzt werden. Beispielsweise beschreibt die EP 0 344 533 synergistische Kombinationen mit wachstumsregulierenden 3,5-Dioxo-4-propionylcyclohexancarbonsäure-Derivaten, wie
40 Prohexadion-Calcium. Die DE 43 00 452 A1 schlägt vor, CCC mit Tebuconazol oder Triadimefon zur Hemmung des Pflanzenwachstums einzusetzen. Die Verwendung von Uniconazole zusammen mit CCC wird in der EP 287 787 A1 zur Regulation des Pflanzenwachstums beschrieben.

45 Neben der Optimierung der Werkstoffeigenschaften kommt mit Blick auf eine industrielle Produktion und Anwendung dieser Wirkstoffe

der Entwicklung eines effizienten Mittels besondere Bedeutung zu. Durch eine sachgerechte Formulierung des oder der Wirkstoffe muß ein optimaler Ausgleich zwischen teils gegenläufigen Eigenschaften wie der biologischen Wirksamkeit, der Toxikologie, möglichen
5 Einflüssen auf die Umwelt und den Kosten gefunden werden. Darüber hinaus bestimmt die Formulierung zu einem erheblichen Maß die Haltbarkeit und den Anwendungskomfort eines Mittels.

Die eingangs geschilderten Wirkstoffe aus der Klasse der Triazole
10 sind in der Regel im Wesentlichen wasserunlöslich, so dass die Formulierung entsprechender wässriger Lösungen und insbesondere wässriger Konzentrate mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Beispielsweise neigen diese Wirkstoffe beim Verdünnen mit Wasser im Tankmix zur Re-Kristallisation. Diesen Problemkreis be-
15 treffend, werden in der US 5,968,964 bestimmte Flüssigformulierungen beschrieben, die zur Solubilisierung von Triazolen ein Gemisch aus 1-Pentanol und 2-Methylpentanol verwenden. Die US 5,385,948 schlägt emulgierbare Konzentrate von im Wesentlichen wasserunlöslichen Wirkstoffen vor, die ein biologisch abbaubares
20 Alkoxyalkyllactam als Lösungsmittel enthalten. Die Verwendung von Amiden, insbesondere N-substituierten cyclischen Alkylamiden (N-Alkylpyrrolidone) als Solventien oder Solvatisierungsmittel für Triazole wird in der EP-A-311 632 beschrieben. Der Einsatz derartiger Amide ist aus toxikologischer und ökotoxikologischer Sicht
25 allerdings mit Nachteilen behaftet.

Vielfach ist es vorteilhaft, möglichst hochkonzentrierte Wirkstoffformulierungen herzustellen, die kurz vor der Anwendung mit
30 der erforderlichen Menge Wasser verdünnt werden.

Insbesondere hochkonzentrierte Wirkstofflösungen sind jedoch problematisch, da den Formulierungen in der Regel unterschiedliche Zusatzstoffe zur Stabilisierung und/oder zur Wirkungssteigerung
35 zugesetzt werden müssen. Als Folge davon kommt es häufig zu Inkompatibilitäten der einzelnen Zusatzstoffe und/oder Wirkstoffe untereinander, so dass instabile Formulierungen erhalten werden, die wegen des Auftretens von Trübungen, Ausfallens der Zusatz- oder Wirkstoffe oder geringer Lagerstabilität nachteilig sind.

40 Falls die Gesamtkonzentration an Zusatz- und Wirkstoffen einen bestimmten Maximalwert überschreitet, treten oft weitere nachteilige Effekte auf, beispielsweise Phasentrennungen, Sedimentationen oder stärkere Trübungen. Diese Mischungsunverträglichkeiten
45 machen sich entweder direkt durch das Auftreten eines Zweiphasensystems bemerkbar, oder führen längerfristig zu einer geringeren Lagerstabilität der Formulierungen. Unter diesen Umständen ist es

3

oftmals nicht mehr möglich, die gewünschten bzw. erforderlichen Zusatzstoffe in ihrer Gesamtheit der Fertigformulierung beizufügen, so dass die Zusatzstoffe dem Anwender in separaten Behältnissen zur Verfügung gestellt werden müssen. Der Anwender mischt 5 dann die Konzentrate mit den weiteren Additiven zusammen, verdünnt sie mit Wasser und gibt sie kurz vor der Anwendung in den Tank- oder Spritzbehälter. Allerdings ist ein zusätzlicher Arbeitsschritt erforderlich. Bei unsachgemäßer und fahrlässig fehlerhafter Anwendung (z.B. Mischungsfehler, Verdünnungsfehler, 10 etc.) ist darüber hinaus ein sicherer und optimaler Einsatz des Pflanzenschutzmittels nicht gewährleistet.

Eine alternative Möglichkeit zur Herstellung von hochkonzentrierten Lösungen besteht darin, anstelle von Wasser organische Lösungsmittel zu verwenden. Dies ist jedoch unter ökologischen Gesichtspunkten nicht wünschenswert. In WO 96/22020 und DE 44 45 546 werden beispielsweise wirkungssteigernde, nicht wasserlösliche Öle und Ester, wie z.B. Ester der Adipinsäure, Öl- oder Stearinsäure, beschrieben, die als Tank-Mix-Additive zur Herstellung 20 von Formulierungen vom Typ O/W (Öl-in-Wasser) verwendet werden können. Diese Formulierungen haben jedoch im Fall der eingangs genannten Wirkstoffe den Nachteil, daß die Stabilisierung der Ölphase gegen eine Separierung der Öl/Wasser-Phase problematisch ist, da geeignete Verdickungsmittel, z.B. aus der Xanthan-Reihe, 25 in aller Regel bei Anwesenheit hoher Elektrolyt-Anteile nicht ausreichend wirken.

Aufgabe war es daher, stabile, homogene Wirkstoffformulierungen, vorteilhafterweise auf wässriger Basis, zur Verfügung zu stellen, 30 die sich durch einen möglichst hohen Wirkstoffanteil auszeichnen und eine einfache, sichere und effiziente Anwendung durch den Anwender ermöglichen. Insbesondere war es Aufgabe, Formulierungen zu finden, die hinsichtlich der Re-Kristallisation von Triazolen wie Metconazol in der Fertigformulierung oder aber auch im Tank- 35 mix keine negativen Erscheinungsbilder und Effekte zeigen.

Es wurde gefunden, dass sich Carbonsäuren besonders gut zur Formulierung von Lösungen der an sich schwerlöslichen Triazolkomponenten, wie z. B. Metconazol und Tebuconazol, eignen. 40

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel, umfassend

(a) wenigstens einen Wirkstoff, ausgewählt aus (a1) der Klasse der Triazole, oder ein landwirtschaftlich nutzbares Salz davon,

5 (b) wenigstens eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäure,

wobei das Molverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a1) größer als 1 ist.

10

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Mittel, in denen das Molverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a1) größer als 2 ist. Entsprechende Molverhältnisse von größer als 4 sind mit besonderen Vorteilen verbunden.

15

Erfindungsgemäß geeignet sind geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren, die gegebenenfalls substituiert sind mit 1, 2 oder 3 unabhängig voneinander unter Hydroxy, Alkoxy und Halogen ausgewählten Resten. Zu den Carbonsäuren gehören einerseits relativ kurzkettige Carbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und andererseits relativ langkettige Carbonsäuren mit vorzugsweise 7 bis 26 Kohlenstoffatomen, beispielsweise die bekannten Fettsäuren.

25 Insbesondere geeignet sind Carbonsäure der Formel (I)



wobei R^3 , R^4 , R^5 und n die folgenden Bedeutungen haben:

30

R^3 Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, oder C_1 - C_{25} -Alkenyl;

R^4 Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, oder C_1 - C_{25} -Alkenyl;

35 R^5 Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen; und

n 0, 1, 2 oder 3, oder

40 R^4 und R^5 zusammen genommen mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, eine Carbonylgruppe bilden (Ketosäuren).

In obiger Formel (I) ergeben sich für $n = 2$ oder 3 jeweils 2 bzw. 3 Reste R^4 und R^5 , die gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander die oben angegebenen Bedeutungen annehmen
45 können.

5

Bevorzugte Substituenten für R⁵ sind Hydroxy und Alkoxy.

Einem anderen Aspekt zufolge ist es vorteilhaft, wenn die Carbonsäuren in einer Menge zugesetzt werden, so dass der 1%-ig in reinem Wasser gemessene pH-Wert der Formulierung in einem Bereich von etwa 2,5 bis 5 und insbesondere 3 bis 4,5 liegt.

Insbesondere sind Ameisensäure, Essigsäure, Trimethylessigsäure, Acrylsäure, Propionsäure, 2-Methyl-propionsäure, Buttersäure, i-Buttersäure, Vinylessigsäure, n-Valeriansäure, 4-Methyl-valeriansäure, 2-Ethyl-valeriansäure, 2-Propyl-valeriansäure, Capronsäure, 2-Ethyl-hexansäure, 3-Propyl-hex-2-en-carbonsäure, Caprylsäure, n-Heptylsäure, Caprinsäure, Pelargonsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Linolsäure, Arachidonsäure, α-Linolensäure, γ-Linolensäure, Eicosapentaensäure, Docosahexaensäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Idonsäure, Glyoxylsäure, 1-Hydroxypropionsäure, 2-Hydroxy-propionsäure (Milchsäure), 3-Hydroxypropionsäure, 3-Hydroxy-buttersäure, 4-Hydroxy-2-methyl-buttersäure, 2-Hydroxy-2-methyl-hex-5-en-carbonsäure, 2-Allyl-2-hydroxypent-4-en-carbonsäure, Hydroxypivalinsäure, Glucoheptonsäure, Xylonsäure, Gulonsäure, D-Gluconsäure, L-Gluconsäure, 2-Keto-L-gulonsäure, 3-Keto-L-gulonsäure, 2-Keto-L-gluconsäure, L-Mannonsäure, Mannonsäure, Gluco-heptonsäure, Ricinolsäure, D-Glucononsäure, D-Galacturonsäure, Fluoressigsäure, Trifluoressigsäure, Chloressigsäure, Bromessigsäure, Jodessigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, α-Chlorpropionsäure, β-Chlorpropionsäure, 2-Chlor-buttersäure, Cyanessigsäure, Laevulinsäure, Brenztraubensäure, Abietinsäure, zu nennen.

Von den vorstehend beschriebenen Carbonsäuren sind insbesondere diejenigen vorteilhaft, die bei 25 °C und 1 bar flüssig sind.

Die Verwendung von Carbonsäuren der Formel (I), worin

R³ für Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl steht;

R⁴ Wasserstoff ist;

R⁵ für Wasserstoff oder Hydroxy steht; und/oder

n 1 ist,

ist mit besonderen Vorteilen verbunden. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Propionsäure und gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorlie-

6

genden Erfindung Milchsäure verwendet. Essigsäure und auch Glyoxylsäure sowie Ölsäure sind ferner bevorzugt.

Der Anteil der Komponente (b) am Gesamtgewicht des Mittels macht in der Regel mehr als 2,5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 4 Gew.-% und insbesondere mehr als 5 Gew.-% aus. Andererseits macht der Anteil der Komponente (b) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel weniger als 70 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% und insbesondere weniger als 40 Gew.-% aus.

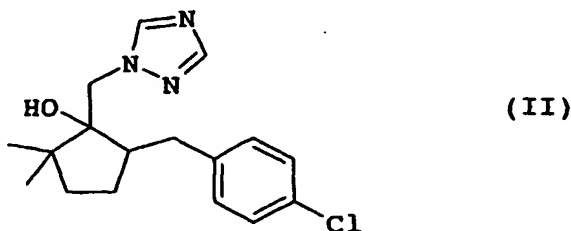
10

Von den Wirkstoffen aus der Klasse der Triazole sind insbesondere solche mit geeigneter bioregulatorischer Wirksamkeit zu nennen, nämlich (a11) Metconazol, (a12) Epoxiconazol, (a13) Tebuconazol, (a14) Triadimenol, (a15) Triadimefon, (a16) Cyproconazol (a17) Uniconazole, (a18) Paclobutrazol und (a19) Ipconazol. Vor allem in Bezug auf die erfindungsgemäße Verbesserung des Wurzelwachstums werden (a11) und/oder (a13) bevorzugt verwendet.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von (a11) Metconazol der Formel (II)

20

25

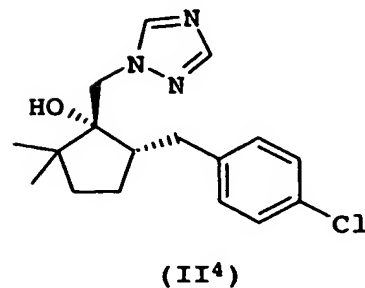
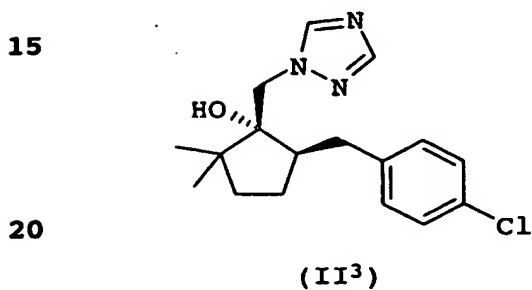
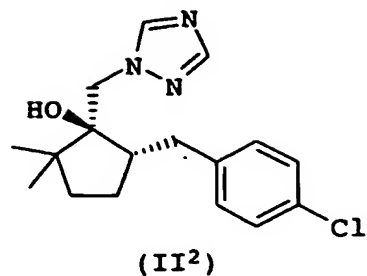
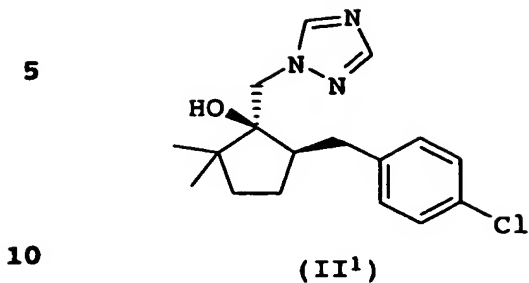


30

oder eines landwirtschaftlich nutzbaren Salzes davon.

Die hier gewählte Darstellung von Metconazol der Formel (II) schließt isomere Formen dieser Verbindung mit ein. Insbesondere zu nennen sind Stereoisomere, wie Enantiomere oder Diastereoisomere der Formeln (II¹⁻⁴). Neben den im wesentlichen reinen Isomeren gehören zu den Verbindungen der Formeln (II) auch deren Isomerengemische, z.B. Stereoisomerengemische. Bevorzugt sind hohe Anteile an cis-Isomeren, vorteilhafterweise mit einem cis:trans-Verhältnis von 5:1 bis 20:1.

45



Die landwirtschaftlich nutzbaren Salze von Metconazol sind im
25 vorliegenden Fall bevorzugt Säureadditionssalze.

Anionen von brauchbaren Säureadditionssalzen sind in erster Linie
Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogen-
phosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Nitrat, Hexafluorsilikat,
30 Hexafluorophosphat.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht
die Wirkstoffkomponente (a) im wesentlichen aus (a1), d.h. einem
Wirkstoff aus der Klasse der Triazole. Gemäß einer weiteren Aus-
35 führungsform besteht die Wirkstoffkomponente (a) im wesentlichen
aus einer Verbindung, die ausgewählt ist unter (a11) bis (a19),
oder einem Gemisch von zwei oder mehreren dieser Verbindungen.

Der Anteil der Komponente (a1) am Gesamtgewicht des Mittels macht
40 in der Regel mehr als 1 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 2 Gew.-%
und insbesondere mehr als 2,5 Gew.-% aus. Andererseits macht der
Anteil der Komponente (a1) am Gesamtgewicht des Mittels in der
Regel weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 40 Gew.-%
und insbesondere weniger als 35 Gew.-% aus.

45

Die erfindungsgemäße Kombination aus Triazol und Carbonsäure hat
den Vorteil, sehr gut mit wässrigen und insbesondere elektro-

lythaltigen Formuliersystemen kombinierbar zu sein. Dies erlaubt die Co-Formulierung mit Wasser oder wässrigen Hilfsmitteln. Ferner ergeben sich Vorteile aus der Bereitstellung gut transportabler, lagerstabiler Flüssig-Vorkonzentrate von Triazol-Wirkstoffen.

Neben der Komponente (a1) kann die Wirkstoffkomponente (a) erfindungsgemäßer Mittel wenigstens einen weiteren Pflanzenwirkstoff aufweisen.

Insbesondere kann die erfindungsgemäße Kombination aus Triazol und Carbonsäure unter wirkungsrelevanten und formuliertechischen Aspekten in vorteilhafterweise mit quaternären Ammoniumsalzen kombiniert werden. In Kombination mit ausgewählten Hilfsmitteln werden stabile einphasige Formulierungen erhalten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfassen erfindungsgemäße Mittel daher auch

(a2) wenigstens einen Wirkstoff der Formel (III)



wobei R^1 , R^2 und X die folgenden Bedeutungen haben:

R^1 C_1 - C_4 -Alkyl;

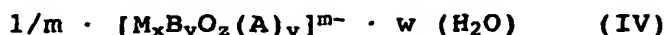
R^2 C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclopentenyl, Halogen- C_1 - C_6 -Alkyl; oder worin R^1 und R^2 zusammen einen Rest $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ oder $-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)-\text{NH}-$ darstellen;

X eine anionische Gruppe.

Besondere Wirkstoffe der Formel (III) ergeben sich, wenn Alkyl für Methyl, Ethyl, Isopropyl steht. Als Halogenalkylgruppe ist die 2-Chlorethylgruppe bevorzugt. Bilden die Substituenten zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen cyclischen Rest, so sind R^1 und R^2 bevorzugt eine Morpholino- oder Piperidinogruppe. X⁻ bedeutet beispielsweise ein Halogenid, wie Bromid und bevorzugt Chlorid; Sulfat; ein Alkylsulfat, wie Methylsulfat; ein Alkylsulfonat, wie Methylsulfonat; ein Borat, wie Pentaborat; oder eine andere in der Landwirtschaft nutzbare anio-

nische Gruppe. Grundsätzlich kommen auch zweiwertige anionische Gruppen in Frage, die in den entsprechenden stöchiometrischen Mengen zum Ammoniumkation eingesetzt werden.

⁵ In besonderen Boraten steht X⁻ für ein Anion der Formel (IV)



¹⁰ worin

- M für ein Kation eines landwirtschaftlich nutzbaren Metalls, Wasserstoff oder Ammonium steht;
 B Bor ist;
 O Sauerstoff ist;
¹⁵ A eine chelat- oder komplexbildende Gruppe ist, die mit wenigstens einem Boratom oder einem landwirtschaftlich nutzbaren Kation assoziiert ist;
 x einer Zahl von 0 bis 10 entspricht;
 y einer Zahl von 1 bis 48 entspricht;
²⁰ v einer Zahl von 0 bis 24 entspricht;
 z einer Zahl von 0 bis 48 entspricht;
 m einer ganzen Zahl von 1 bis 6 entspricht;
 w einer Zahl von 0 bis 24 entspricht.

²⁵ Bevorzugt sind Borate der Formel (IV), worin

- x Null ist; oder
 M Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Zink, Mangan, Kupfer, Wasserstoff oder Ammonium ist; und/oder
 y einer Zahl von 2 bis 20, 2 bis 10 oder 3 bis 10 entspricht;
³⁰ und/oder
 m 1 oder 2 ist; und/oder
 w einer Zahl von 0 bis 24 entspricht.

Besonders bevorzugt sind Borate der Formel (IV), worin

- ³⁵ y einer Zahl von 3 bis 7, insbesondere 3 bis 5, entspricht;
 z einer Zahl von 6 bis 10, insbesondere 6 bis 8, entspricht;
 v Null ist;
 w einer Zahl von 2 bis 10, insbesondere 2 bis 8, entspricht.

⁴⁰ Ganz besonders bevorzugt sind Borate der Formel (IV), worin y = 5; z = 8; v = 0; m = 1; w = 2 bis 3 ist (Pentaborate).

⁴⁵ Gegebenenfalls können die Borate nach Zugabe der Carbonsäurekomponente (b) zumindest zum Teil in freie Borsäure überführt werden, wobei gleichzeitig aus den Boraten der Formel (III) die entsprechenden Carboxylate entstehen. In diesem Fall kann es sinnvoll sein, entsprechend höhere molare Mengen Carbonsäuren einzu-

10

setzen, insbesondere eine dem quaternären Ammoniumion der Borate der Formel (III) entsprechende molare Menge.

5 Soweit vorhanden, sind chelat- und komplexbildende Gruppen A vorzugsweise ausgewählt unter Hydroxycarbonsäuren, Carbonsäuren, Alkoholen, Glykolen, Aminoalkoholen, Zuckern, und ähnlichen Verbindungen.

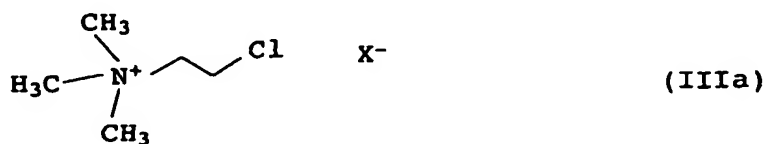
10 Die Borate können ferner Wasseranteile aufweisen, z.B. als Kristallwasser in freier oder koordinierter Form oder als gebundenes Wasser in Form von Bor-gebundenen Hydroxygruppen.

15 Weitere Ausgestaltungen und auch die an sich bekannte Herstellung erfindungsgemäßer Borate sind in der PCT/EP98/05149 beschrieben.

Vorzugsweise ist der Wirkstoff der Formel (III) ausgewählt unter

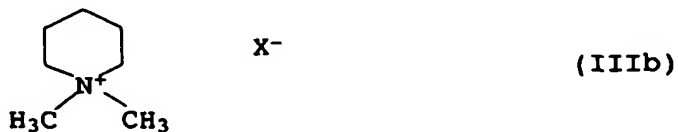
20 (a21) N,N,N-Trimethyl-N-β-chlorethyl-ammoniumsalzen der Formel (IIIa),

25



30 (a22) N,N-Dimethylpiperidiniumsalzen der Formel (IIIb)

35



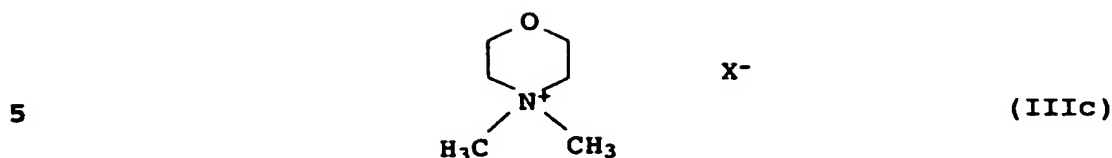
40

und

(a23) N,N-Dimethylmorpholiniumsalzen der Formel (IIIc)

45

11



10 worin X⁻ insbesondere für Cl⁻ oder 1/m · [M_xB_yO_z(A)_v]^{m-} · w (H₂O) mit den vorstehend genannten Bedeutungen steht.

15 Besonders bevorzugt sind die Wirkstoffkomponenten (a21) und/oder (a22), insbesondere N,N,N-Trimethyl-N-β-chlorethyl-ammoniumchlorid (CCC) oder das entsprechende Pentaborat bzw. N,N-Dimethylpiperidiniumchlorid (MQC) oder das entsprechende Pentaborat.

20 Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Wirkstoffkomponente (a2) im wesentlichen aus einer Verbindung der Formel (IIIa) oder (IIIb) oder einem Gemisch der beiden Verbindungen.

25 Die relativen Wirkstoffanteile in Kombinationspräparaten sind weitgehend variabel. Einem Aspekt zufolge werden verhältnismäßig größere Gewichtsanteile an Wirkstoffkomponente (a2) als an Wirkstoffkomponente (a1) eingesetzt. Typischerweise liegt dieses Gewichtsverhältnis von (a2) zu (a1) in einem Bereich von 5:1 bis 30:1, vorzugsweise von 7:1 bis 25:1 und insbesondere von 10:1 bis 20:1. Dies gilt insbesondere für die Verwendung von Metconazol.

30 Kombinationen der Wirkstoffkomponenten (a1) und (a2), insbesondere der Wirkstoffe Metconazol mit MQC und/oder CCC erreichen überraschenderweise eine gemäß der Colbi-Formel überadditive bioregulatorische Wirkung.

35 Neben den Wirkstoffkomponenten (a1) und (a2) können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Wirkstoffe als Wirkstoffkomponente (a3) aufweisen. Bei diesen Wirkstoffen kann es sich insbesondere um solche handeln, deren Wirkung der durch die Wirkstoffe der Komponenten (a1) und/oder (a2) vermittelten Wirkung ähnlich ist oder diese ergänzt. So kann es von Vorteil sein, zusätzlich zur Kombination aus (a1) und (a2), weitere Bioregulatoren, insbesondere Ethephon, Prohexadion-Calcium oder Trinexapac-ethyl, aber auch Herbizide, insbesondere Imazaquin, und Fungizide anzuwenden.

40 Auch Vitamine, Cofaktoren, Spurenelemente, insbesondere B, Cu, Co, Fe, Mn, Mo und Zn, Mineralstoffe, Aminosäuren und andere essentielle Nährstoffe können zweckmäßig sein. Bevorzugt kommt als

45

12

weiterer Wirkstoff Etephon (2-Chlorethyl-phosphonsäure) in Frage. Der Anteil dieses Wirkstoffes beträgt -soweit vorhanden - in der Regel 5 bis 40 Gew.-%. Ein weiterer vorteilhaft kombinierbarer Wirkstoff ist Trinexapac-ethyl.

5

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die Mittel sowohl die Wirkstoffkomponenten (a1) und (a2) als auch die Wirkstoffkomponente (a3), insbesondere Metconazol der Formel (II) und Chlormequat-chlorid und/oder Mepiquatchlorid,
10 bzw. -Borate der Formeln (IIIa) bzw. (IIIb) zusammen mit Etephon.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind in der Regel fluid, insbesondere flüssig. Vorzugsweise basieren sie auf einer homogenen
15 Phase. Homogen bedeutet erfindungsgemäß vor allem eine gleichmäßige Verteilung des Wirkstoffgehaltes in der Phase. In diesem Sinne ist die erfindungsgemäß erstrebenswerte Eigenschaft der Homogenität erreicht, wenn bei der praktischen Anwendung eines Mittels Fehlanwendungen aufgrund von Inhomogenitäten nicht zu erwarten
20 sind. So kann in bestimmten Fällen die homogene Phase auch mehrere Phasen umfassen, sofern diese hinreichend fein ineinander verteilt sind. Hier sind insbesondere mikrophasige Gemische zu nennen. Vorzugsweise ist das Erscheinungsbild der homogenen Phase klar oder transparent, es kann aber auch opaque, schwach trüb,
25 leicht trüb oder trüb sein. Trübungen können sich beispielsweise durch mikropartikuläre Hilfsstoffe, z.B. Silikone oder mineralische Bestandteile, ergeben. Auch die Viskositäten der Phase können in einem weiten Bereich variieren. Vorzugsweise sind erfindungsgemäße homogene Phasen niedrigviskos, viskos oder hochviskos.
30 Insbesondere von Vorteil ist es, wenn die homogene Phase fließfähig ist. Diesem Aspekt zufolge bewegen sich die nach OECD Guideline 114 mit einem Viscolab LC 10-Gerät der Firma Physica oder mit einem Rheomat 115 bestimmbaren Scheinbaren Viskositäten in einem Bereich von etwa 5 mPas bis 2000 mPas, vorzugsweise etwa
35 10 mPas bis 500 mPas und insbesondere etwa 20 mPas bis 300 mPas.

Die homogene Phase umfasst wenigstens 2 Komponenten (a1) und (b). Ein derartiges 2-Komponentensystem ist erfindungsgemäß vorzugsweise 1-phasig. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vor-
40 liegenden Erfindung gilt dies auch für eine die Komponenten (a1), (a2) und (b) umfassende homogene Phase.

Erfindungsgemäße Mittel fallen daher in den Bereich der Flüssig-
45 formulierungen. Hierzu gehören insbesondere wasserlösliche Konzentrate (SL-Formulierungen), Suspensionskonzentrate (SC-Formulierungen), Suspoemulsionen (SE-Formulierungen) und Mikroemulsio-

nen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform werden wasserlösliche Konzentrate (SL-Formulierungen) bereitgestellt. Diese basieren auf
5 einer erfindungsgemäßen homogenen Phase, die als fluide bzw. flüssige Phase mögliche weitere Komponenten in gelöster Form enthält.

10 Die erfindungsgemäßen Mittel weisen eine ausgezeichnete Stabilität auf, die vor allem einen guten Anwendungskomfort bietet. So sollten die erfindungsgemäßen Mittel zumindest über die Anwendungsdauer von in der Regel wenigen Stunden unter den Anwendungsbedingungen einen bestimmten Zustand im wesentlichen beibehalten.
15 Insbesondere ist es von Vorteil, wenn die Komponente (a) umfassende Phase der Mittel wenigstens für eine Dauer von 5, vorzugsweise 8 und insbesondere 12 Stunden homogen ist. Unter dem Aspekt der Stabilität sind insbesondere diejenigen Mittel bevorzugt, bei denen im Verlauf einer 2-wöchigen Lagerung bei 54°C (CIBAC 1-MT46.1.3), einer 1-wöchigen Lagerung bei 0°C (CIPAC 1-MT39), und/oder einer 2-monatigen Lagerung bei 45°C keine nennenswerte Phasentrennung der homogenen Phase beobachtet wird,
20 oder bei denen unter Umständen, z.B. bei höherer Temperatur wie den Testtemperaturen, Phasentrennungen auftreten, die sich aber durch Abkühlen und erforderlichenfalls zweckmäßiges Bewegen der Mittel wieder homogenisieren lassen (reversible Phasentrennung).
25 Diesem Aspekt zufolge sind von den homogenen Phasen mit opakem, schwach trübem, leicht trübem oder trübem Erscheinungsbild diejenigen bevorzugt, die besagte Stabilitäten aufweisen.

30 Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß einer Ausführungsform Mittel mit hohen Wirkstoffanteilen (Konzentrate). In diesem Fall macht der Anteil der Komponente (a) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel mehr als 100 g/l, vorzugsweise mehr als 200 g/l und
35 insbesondere mehr als 250 g/l aus. Andererseits liegt der Anteil der Komponente (a) am Gesamtgewicht des Mittels zweckmäßigerweise in der Regel bei weniger als 700 g/l, vorzugsweise bei weniger als 650 g/l und insbesondere bei weniger als 600 g/l. Bereiche von 200 bis 600 g/l sind daher bevorzugt. Hierbei macht der Triazol-Anteil üblicherweise bis zu 300 g/l aus. Der Anteil Metconazol beispielsweise beträgt üblicherweise mindestens 10 g/l, vorzugsweise 20-50 g/l.
40

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung
45 umfassen die Mittel als Komponente (c) wenigstens ein oberflächenaktives Hilfsmittel. Der Begriff "oberflächenaktives Hilfsmittel" bezeichnet hier grenzflächenaktive bzw. oberflächenaktive

14

Mittel, wie Tenside, Dispergiermittel, Emulgiermittel oder Netzmittel.

Prinzipiell brauchbar sind anionische, kationische, amphotere und nichtionische Tenside, wobei Polymer-Tenside sowie Tenside mit Heteroatomen in der hydrophoben Gruppe eingeschlossen sind.

10 Zu den anionischen Tensiden gehören beispielsweise Carboxylate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Fettsäuren, z.B. Kaliumstearat, die üblicherweise auch als Seifen bezeichnet werden; Acylglutamate; Sarkosinate, z.B. Natriumlauroylsarkosinat; Taurate; Methylcellulosen; Alkylphosphate, insbesondere Mono- und Diphosphorsäurealkylester; Sulfate, insbesondere die erfindungsgemäß als Komponente (c2) beschriebenen; Sulfonate, 15 insbesondere die erfindungsgemäß als Komponente (c2) beschriebenen; weitere Alkyl- und Alkylarylsulfonate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Arylsulfonsäuren sowie alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren, wie beispielsweise Lignin- und Phenolsulfonsäure, Naphthalin- und Dibutyl- 20 naphthalinsulfonsäuren, oder Dodecylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylmethylestersulfonate, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Derivaten davon mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren, Phenol- und/oder Phenolsulfonsäuren mit Formaldehyd oder mit Formaldehyl 25 und Harnstoff, Mono- oder Dialkyl-bernsteinsäureestersulfonate; sowie Eiweißhydrolysate und Lignin-Sulfitablaugen. Die zuvor genannten Sulfonsäuren werden vorteilhafterweise in Form ihrer neutralen oder gegebenenfalls basischen Salze verwendet.

30 Zu den kationischen Tensiden gehören beispielsweise quaternierte Ammoniumsalze, insbesondere Alkyltrimethylammonium- und Dialkyldimethylammonium-Halogenide und -Alkylsulfate sowie Pyridin- und Imidazolin-Derivate, insbesondere Alkylpyridinium-Halogenide.

35 Zu den nichtionischen Tensiden gehören insbesondere

- Fettalkohol-polyoxyethylen-ester, beispielsweise Laurylalkohol-polyoxyethylenetheracetat,
- 40 - Alkyl-Polyoxyethylen- und -polyoxypropylen-ether, z.B. von iso-Tridecylalkohol und Fettalkohol-Polyoxy-ethylenether, Alkylarylalkohol-Polyoxyethylenether, z.B. Octylphenol-Polyoxyethylenether,
- alkoxylierte tierische und/oder pflanzliche Fette und/oder 45 Öle, beispielsweise Maisölethoxylate, Rizinusölethoxylate, Talgfettethoxylate,
- Glycerinester, wie beispielsweise Glycerinmonostearat,

15

- Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalkoxylate, insbesondere vom Typ $R^{22}O-(R^{19}O)_x(R^{20}O)_yR^{21}$ mit R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander = C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 und $R^{21} = H$, oder C_1 - C_{12} -Alkyl, $R =$
- 5 C_3 - C_{30} -Alkyl oder C_6 - C_{30} -Alkenyl, x und y unabhängig voneinander 0 bis 50, wobei nicht beide für 0 stehen können, wie iso-Tridecylalkohol und Oleylalkohol-polyoxyethylenether,
- Alkylphenolalkoxylate, wie beispielsweise ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonyl-phenol, Tributylphenol-polyoxyethylenether,
- 10 - Fettaminalkoxylate, Fettsäureamid- und Fettsäurediethanolamidalkoxylate, insbesondere deren Ethoxylate,
- Zuckertenside, Sorbitester, wie beispielsweise Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat),
- 15 ethoxylierte Carbonsäuren und Ester mono- oder polyfunktionaler Alkohole wie Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Alkyl(poly)glycoside, N-Alkylgluconamide,
- Alkylmethylsulfoxide,
- Alkyldimethylphosphinoxide, wie beispielsweise Tetradecyldimethylphosphinoxid.
- 20

Zu den amphoteren Tensiden gehören beispielsweise Sulfobetaine, Carboxybetaine und Alkyldimethylaminoxide, z.B. Tetradecyldimethylaminoxid.

25

- Zu den polymeren Tensiden gehören beispielsweise Di-, Tri- und Multiblockpolymere vom Typ $(AB)_x$, ABA und BAB, z.B. Polystyrol-Block-Polyethylenoxid, und AB-Kammpolymere, z.B. Polymethacrylat-comb-Polyethylenoxid sowie insbesondere Ethylenoxid-Propylenoxid-
- 30 Blockcopolymere bzw. deren Endgruppen-verschlossenen Derivate, wie sie z.B. in Fiedler H.P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete, Editio Cantor Verlag Aulendorf, 4. Aufl. 1996 unter den Stichwörtern "Pluronic", "Poloxamer" zu finden sind. Bevorzugt sind in diesem Zusammenhang die
- 35 gegebenenfalls Endgruppen-verschlossenen Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere der Formel $R^{16}O-(C_2H_4O)_p-(C_3H_6O)_q-(C_2H_4O)_r-R^{17}$ oder inverse Typen der Formel $R^{16}O-(C_3H_6O)_p-(C_2H_4O)_q-(C_3H_6O)_r-R^{17}$, wobei p , q , r unabhängig voneinander einem Wert im Bereich von 2 bis 300, bevorzugt 5 bis 200 und insbesondere 10 bis 150 entsprechen und R^{16} , R^{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder
- 40 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl-CO, insbesondere Methyl, t-Butyl und Acetyl, und weitere zum Endgruppenverschluß geeignete Gruppen stehen. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht geeigneter Blockcopolymerer beträgt in der Regel 500 bis 50.000. Die in der Praxis ver-
- 45 wendeten Blockcopolymere dieses Typs stellen im allgemeinen Gemische verschiedener Polymerketten dar, deren Molekulargewicht und insbesondere EO/PO-Verteilung in gewissen Grenzen variiert. Des-

16

halb geben p, q und r den mittleren Alkoxylierungsgrad des jeweiligen Molekülabschnitts an. Die oberflächenaktiven Eigenschaften der EO/PO-Blockcopolymere hängen von der Größe und Anordnung der EO- bzw. PO-Blöcke ab. In der Regel bilden der oder die EO-Blöcke den hydrophilen Teil des Moleküls, während der oder die PO-Blöcke den hydrophoben Teil des Moleküls bilden. EO/PO-Blockpolymere lassen sich in an sich bekannter Weise durch Anlagerung von Ethylenoxid an Propylenglykole bzw. Propylenoxid an Ethylenglykole herstellen. Demnach ergibt sich für die Werte von p und r in der Regel eine herstellungsbedingte Übereinstimmung. Darüber hinaus sind viele Vertreter derartiger Blockcopolymerer und inverser Blockcopolymere im Handel erhältlich. Zu nennen sind hier beispielsweise die unter der Marke Pluronic von der BASF vertriebenen EO/PO-Blockcopolymere der Formel (IVa), insbesondere die Ausführungsformen L 121 mit 10 Gew.-% EO und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 4400 bzw. $p+r=10$; $q=68$; 10 R 5 mit 50 Gew.-% EO und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 1950 bzw. $p+r=22$; $q=17$; 17 R 5 mit 40 Gew.-% EO und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 2650 bzw. $p+r=24$; $q=27$; 25 R 4 mit 40 Gew.-% EO und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 3600 bzw. $p+r=33$; $q=37$; PE 6400 mit 40 Gew.-% EO und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 2900 bzw. $p+r=26$; $q=30$, PE 6800 mit 80 Gew.-% EO und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 8000 bzw. $p+r=145$; $q=28$; PE 10500 mit 50 Gew.-% EO und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 6500 bzw. $p+r=74$; $q=56$. EO/PO-Blockcopolymere sind auch unter der CTFA-Bezeichnung Poloxamer bekannt. Erfindungsgemäß brauchbare Poloxamere sind beispielsweise in H.P. Fiedler: Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete; Editio Cantor Verlag, Aulendorf, 4. überarbeitete und ergänzte Auflage (1996) 1203 genannt. Ferner sind die unter der Marke Synperonics von der Firma Unigema/ICI, insbesondere die PE F, PE L und PE P-Typen, und die unter der Marke Genapol von der Firma Clariant, insbesondere Genapol PF 20, 80 und 10 mit 20, 80 bzw. 10 Gew.-% EO, vertriebenen EO/PO-Blockcopolymerisate zu nennen. Weiterhin können die unter der Marke Pluronic von der BASF vertriebenen inversen EO/PO-Blockcopolymere genannt werden. Endgruppen-verschlossene EO/PO-Blockcopolymere basieren in der Regel auf den zuvor beschriebenen Blockcopolymeren. In derartigen Endgruppen-verschlossenen Blockcopolymeren sind die endständigen Hydroxy-Gruppen mit geeigneten Gruppen umgesetzt, vorzugsweise mit C₁-C₄-Alkyl- oder -Alkoylgruppen, insbesondere Methyl-, t-Butyl-, und Acetylgruppen, verethert bzw. verestert.

Weitere Tenside, die hier beispielhaft genannt werden können, sind Perfluortenside, Silikontenside, Phospholipide, wie beispielsweise Lecithin oder chemisch modifizierte Lecithine, Amino-

säuretenaside, z.B. N-Lauroylglutamat und oberflächenaktive Homo- und Copolymere, z.B. Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäuren in Form ihrer Salze, Polyvinylalkohol, Polypropylenoxid, Polyethylenoxid, Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymere und Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere.

Sofern nicht spezifiziert, handelt es sich bei den Alkylketten der oben aufgeführten Tenside um lineare oder verzweigte Reste mit üblicherweise 8 bis 20 Kohlenstoffatomen.

10

Vorzugsweise ist das oberflächenaktive Hilfsmittel im Rahmen der Komponente (c) ausgewählt unter (c1) Alkylglykosiden, (c2) Alkylsulfonaten, Alkylsulfaten, Alkylarylsulfonaten und Alkylarylsulfaten sowie (c3) quaternierten Ammoniumsalzen.

15

Der Begriff "Alkylglycoside" (häufig auch als Alkylpolyglycoside, kurz APG, bezeichnet), ist eine Sammelbezeichnung für die durch Umsetzung von Zuckern und aliphatischen Alkoholen zugänglichen Produkte. Die Zuckerkomponente basiert in der Regel auf Mono-, Oligo- und/oder Polysacchariden, die sich aus einer oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Aldosen und/oder Ketosen, wie Glukose, Fruktose, Mannose, Galaktose, Thalose, Gulose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose oder Ribose, zusammensetzen. Neben den davon abzuleitenden Monosacchariden, insbesondere der Glukose, sind beispielsweise Disaccharide, insbesondere Isomaltose und Maltose, Oligosaccharide, insbesondere Maltotriose und Maltotetraose, sowie oligomere bzw. polymere Glucose zu nennen.

20
25
30

Der Begriff "Alkyl" steht in Zusammenhang mit dem Begriff "Alkylglycoside" in der Regel für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Rest mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen. Ungesättigte Reste können ein- oder mehrfach ungesättigt sein und weisen vorzugsweise 1 bis 3 Doppelbindungen auf. Alkylglycoside auf Basis längererkettiger Reste werden häufig auch als Fettalkylglycoside bezeichnet. Hier sind insbesondere Reste mit wenigstens 8, vorzugsweise 8 bis 20 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatome von Bedeutung. Vor allem können an dieser Stelle die Alkylreste mit entsprechender Kohlenstoffanzahl genannt werden, die verzweigt sind, wie n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, N-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl und n-Octadecyl, bzw. unverzweigt sind, wie 2-Ethylhexyl und die Alkylreste in Oxoalkohol-Gemischen.

35
40
45

Bei den Alkylglykosiden von praktischer Bedeutung handelt es sich in der Regel um ein Gemisch verschiedener Substanzen. Insbeson-

dere variiert im Gemisch die zugrundeliegende Zuckerkomponente und hier vor allem der Polymerisationsgrad.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Alkylglycoside mit einem mittleren
5 Polymerisationsgrad im Bereich von 1,0 bis 6,0 und insbesondere von 1,1 bis 2,0.

Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt sind Alkylglucoside, d.h.
10 ein Gemisch aus monomerer, dimerer, oligomerer und/oder polymerer Glucose mit entsprechender Derivatisierung. Dabei handelt es sich bei dem Alkylmonoglucosid um ein Gemisch aus Alkyl- α -D- und Alkyl- β -D-Glucopyranosid sowie geringen Anteilen des entsprechenden Glucofuranosids. Entsprechendes gilt für die Di-, Oligo- und Po-
15 lyglucoside.

Hierzu gehören beispielsweise Alkylglucoside der Formel VII



20 worin R^{10} für einen Alkylrest mit 3 bis 30 und vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, Z ein Glucoserest ist und a einen Wert im Bereich von 1 bis 6 und vorzugsweise 1 bis 2 aufweist.

25 Die Umsetzung von Zuckern mit Alkohol zur Herstellung der Alkylglycoside kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Zweckmäßig ist eine sauerkatalysierte Reaktion, die sogenannte Fischer-Reaktion. Produktionstechnisch fallen in der Regel wässrige Konzentrate an, beispielsweise solche mit einem Alkylglycosid-Gehalt
30 von etwa 50 bis 70 Gew.-%. Je nach Herstellprozess können die Konzentrate geringe Mengen an nicht umgesetzten Alkoholen bzw. Fettalkoholen oder Zuckern enthalten. Brauchbare Verfahren zur Herstellung von Alkylglycosiden werden beispielsweise in EP 0 635 022 und EP 0 616 611 beschrieben.

35

Eine Vielzahl erfindungsgemäß geeigneter Alkylglycoside ist im Handel erhältlich. Zu nennen sind beispielsweise unter den Handelsnamen Agrimul®, PG, APG®, Plantaren® oder GlucoPON® (alle-
40 samt von der Firma Henkel), Lutensol® (BASF), Atplus® (ICI Surfactants), Triton® (Union Carbide) oder Simulsol® vertriebenen Produkte.

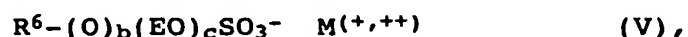
Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind aus der Gruppe der Al-
45 kylglucoside folgende:

19

Alkylglucoside mit einem 2-Ethylhexyl-Rest und einem mittleren Polymerisationsgrad von 1,6, z.B. erhältlich unter dem Namen AG 6202;

- 5 Alkylglucoside mit C₁₀-C₁₂-Alkylresten und einem mittleren Polymerisationsgrad von 1,3, z.B. erhältlich unter dem Handelsnamen Lutensol® GD70.

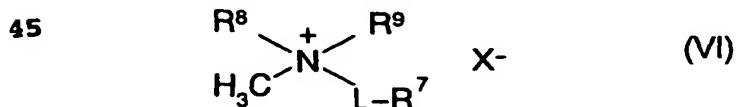
- 10 Alkylsulfonate und Alkylarylsulfonate bzw. Alkylsulfate und Alkylarylsulfate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind bevorzugt Verbindungen der Formel (V)



- 15 wobei R⁶ eine aliphatische Gruppe, insbesondere eine Alkylgruppe, mit 6-24 Kohlenstoffatomen, die geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann, oder eine gegebenenfalls 1-, 2- oder 3-fach mit C₁₋₃₀-Alkyl substituierte aromatische Gruppe, insbesondere Phenylgruppe, darstellt; b für 0
20 oder 1 (Sulfonate bzw. Sulfat) und c (Ethoxylierungsgrad) für eine ganze Zahl von 0 bis 50 steht; und M für eine ein- oder zweiwertige kationische Gruppe, insbesondere ein Alkali, Erdalkali- oder Ammoniumkation, beispielsweise Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, oder Ammonium steht. Verbindungen der Formel V im
25 Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Alkylsulfonate, Fettalkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Fettalkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Fettalkylsulfate oder Alkylphenol-polyoxyethersulfate. Bevorzugt kommen ausgewählte aliphatische Sulfonate, Alkylarylsulfonate oder Alkylphenoxy-Ethersulfate in
30 Frage.

- Bevorzugte Hilfsstoffe aus der Gruppe der Alkylsulfonate und Alkylarylsulfonate (Gruppe c2)) sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise die folgenden: Wettol®, insbesondere Wettol® EM 1 (Dodecylbenzolsulfonsäure-Ca-Salz) oder Wettol® EM 11 (Ca-Alkylarylsulfonat); Emulphor®, insbesondere Emulphor® OPS 25 (Octylphenol-(EO)₂₅-sulfat, Na-Salz); Lutensit® insbesondere Lutensit® A-E S (Isononylphenol-tetraethoxysulfat, Na-Salz) oder
35 Lutensit® A- PS (Alkylsulfonat, Na-salz); ALBN 50 (Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz).

Quarternierte Ammoniumsalze im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (VI)



mit folgenden Bedeutungen:

- R⁷ C₆-C₂₄ Alkyl;
R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₄ Alkyl-, Benzyl, C₁-C₁₂-Alkyl-benzyl oder
5 Hydroxy-Polyethoxy-ethyl,
R⁹ hat die gleiche Bedeutung wie R⁸, wobei R⁸ und R⁹ gleich
oder verschieden sein können,
L C₁-C₆-Alkylen oder C₁-C₆-Alkylenaminocarbonyl,
X eine anionische Gruppe, beispielsweise Chlorid, Sulfat, Me-
10 thosulfat, C₂-C₁₆-Alkyl-Sulfonat, C₂-C₁₆-Alkylsulfat, Phe-
nylsulfonat, Naphthylsulfonat, C₁-C₂₄-Alkyl-phenyl-sulfo-
nat, C₁-C₂₄-Alkyl-naphthyl-sulfonat.

Die oben genannten längerkettigen Alkylgruppen ab 8 Kohlenstoff-
15 tome werden in der Literatur auch als Fettalkylgruppen bezeich-
net. In der Definition von R⁸ und R⁹ stellen Hydroxy-Polyethoxy-
Ethyl-Gruppen bevorzugt solche Gruppen mit einer Kettenlänge von
0 - 10 Einheiten dar. In der Definition von A ist eine Alkylen-
gruppe bevorzugt eine Methylen-, Ethylen- oder Propylengruppe.

20

Bevorzugte Hilfsstoffe aus der Gruppe der quarternierten Ammoni-
umsalze (Gruppe c2)) sind im Sinne der vorliegenden Erfindung
beispielsweise die folgenden: Rewoquat®, insbesondere Rewoquat®
CPEM (Cocospentaethoxymethyl-ammonium-methosulfat) oder Rewo-
25 quat® RTM 50 (Ricinolsäure-propylamido-trimethyl-ammonium-metho-
sulfat); Protec®ol®, insbesondere Protec®ol KLC 50 (Dimethyl-n-al-
kylbenzyl-ammonium-chlorid).

Der Zusatz der Komponente (c) führt überraschenderweise zu einer
30 weiteren Wirkungssteigerung der erfindungsgemäßen Mittel.

Der Anteil der Komponente (c) am Gesamtgewicht des Mittels be-
trägt - sofern vorhanden - in der Regel 10 bis 60 Gew.-%, vor-
zugsweise 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 45 Gew.-%. Die
35 Komponente (c1) wird insbesondere in wäßrigen Mitteln mit einem
Anteil von in der Regel 2 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis
40 Gew.-% eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können (d) Wasser enthalten. Das
40 Wasser dient vor allem zum Lösen der Wirkstoffkomponente (a),
insbesondere (a2). Darüber hinaus begünstigen hohe Wasseranteile
die Homogenität und Fließfähigkeit erfindungsgemäßer Mittel. So
kann es zweckmäßig sein, dass der Anteil von Wasser am Gesamtge-
wicht des Mittels mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 20
45 Gew.-% und insbesondere mehr als 25 Gew.-% beträgt. Allerdings
können sich hohe Wasseranteile durch Viskositätsverminderung un-

21

günstig auf die Sedimentation von Feststoffanteilen auswirken, wenn diese z.B. in Form von SC-Anteilen vorliegen. Diesen Aspekten zufolge ist es von Vorteil, wenn der Anteil an Wasser am Gesamtgewicht des Mittels weniger als 60 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% und insbesondere weniger als 45 Gew.-% beträgt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die Mittel als Komponente (e) mindestens einen weiteren Hilfsstoff.

Die Komponente (e) kann vielerlei Zwecke erfüllen. Die Wahl geeigneter Hilfsstoffe erfolgt den Anforderungen entsprechend üblicherweise durch den Fachmann.

Beispielsweise sind weitere Hilfsstoffe ausgewählt unter

(e1) pflanzenverwertbaren Mineralien und Spurenelementen;

(e2) Chelatbildnern;

(e3) weiteren Lösungs- oder Verdünnungsmitteln;

Zu den pflanzenverwertbaren Mineralien und Spurenelementen gehören insbesondere anorganische Ammoniumsalzen, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid, Ammoniumphosphat oder weitere pflanzenverwertbare Mineralien oder Spurenelemente, insbesondere Ammoniumnitrat-Düngergranulate und/oder Harnstoff. Diese können beispielsweise als wässrige und gegebenenfalls gemischte Konzentrate, wie z. B. Ensol-Lösungen, in die erfindungsgemäßen Mittel eingebracht werden.

Sofern vorhanden, beträgt der Anteil der Komponente (e1) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel 0,1 bis 35 Gew.-% und vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-%.

Bevorzugte Chelatbildner sind Schwermetall- und insbesondere Übergangsmetall-komplexierende Verbindungen, z.B. EDTA und dessen Derivate.

Sofern vorhanden, beträgt der Anteil der Komponente (e2) am Gesamtgewicht des Mittels in der Regel 0,001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

22

Neben Wasser können die Mittel weitere Lösungsmittel löslicher Bestandteile bzw. Verdünnungsmittel unlöslicher Bestandteile des Mittels umfassen.

- 5 Prinzipiell brauchbar sind beispielsweise Mineralöle, synthetische Öle sowie pflanzliche und tierische Öle, sowie niedermolekulare hydrophile Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Ketone und ähnliches.
- 10 Einerseits sind daher vor allem aprotische bzw. apolare Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel zu nennen, wie Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, z.B. Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlenteeröle, Kohlenwasserstoffe, Paraffinöle, z.B. C₈- bis
- 15 C₃₀-Kohlenwasserstoffe der n- oder iso-Alkan-Reihe oder Gemische davon, gegebenenfalls hydrierte oder teilhydrierte Aromaten oder Alkylaromaten aus der Benzol- oder Naphthalin-Reihe, z.B. aromatische oder cycloaliphatische C₇- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffverbindungen, aliphatische oder aromatische Carbonsäure- oder Dicarbonsäureester, Fette oder Öle pflanzlichen oder tierischen Ur-
- 20 sprungs, wie Mono-, Di- und Triglyceride, in Reinform oder als Gemisch beispielsweise in Form öliger Naturstoffextrakte, z.B. Olivenöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Castoröl, Sesamöl, Maisöl, Erdnussöl, Rapsöl, Leinsamenöl, Mandelöl, Rhizinusöl, Safloröl, sowie deren Raffinate, z.B. hydrierte oder teilhydrierte Produkte
- 25 davon und/oder deren Ester, insbesondere Methyl- und Ethylester.

- Beispiele für C₈- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffe der n- oder iso-Alkan-Reihe sind n- und iso-Octan, -Decan, -Hexadecan, -Octadecan,
- 30 -Eicosan, und vorzugsweise Kohlenwasserstoffgemische, wie Paraffinöl (das in technischer Qualität bis zu etwa 5% Aromaten enthalten kann) und ein C₁₈-C₂₄-Gemisch, das unter der Bezeichnung Spraytex-Öl im Handel von der Fa. Texaco erhältlich ist.

- 35 Zu den aromatischen oder cycloaliphatischen C₇- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffverbindungen gehören insbesondere aromatische oder cycloaliphatische Lösungsmittel aus der Alkyl-Aromatenreihe. Diese Verbindungen können unhydriert, teilhydriert oder vollständig hydriert sein. Zu derartigen Lösungsmitteln gehören insbesondere
- 40 Mono-, Di- oder Trialkylbenzole, Mono-, Di-, Trialkyl-substituierte Tetraline und/oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkyl-substituierte Naphthaline (Alkyl steht vorzugsweise für C₁-C₆-Alkyl). Beispiele derartiger Lösungsmittel sind Toluol, o-, m-, p-Xylol, Ethylbenzol, Isopropylbenzol, tert.-Butylbenzol und Gemische, wie
- 45 die unter der Bezeichnung Shellsol und Solvesso vertriebenen Produkte der Fa. Exxon, z.B. Solvesso 100, 150 und 200.

23

Beispiele für geeignete Monocarbonsäureester sind Ölsäureester, insbesondere Methyloleat und Ethyloleat, Laurinsäureester, insbesondere 2-Ethylhexyllaurat, Octyllaurat und Isopropyllaurat, Isopropylmyristat, Palmitinsäureester, insbesondere 2-Ethylhexylpalmitat und Isopropylpalmitat, Stearinsäureester, insbesondere Stearinsäure-n-butylester und 2-Ethylhexansäure-2-ethylhexylester.

10 Beispiele für geeignete Dicarbonsäureester sind Adipinsäureester, insbesondere Dimethyladipat, Di-n-butyladipat, Di-n-octyladipat, Di-iso-octyladipat, auch als Bis-(2-ethylhexyl)adipat bezeichnet, Di-n-nonyladipat, Di-iso-nonyladipat und Ditridecyladipat; Bernsteinsäureester, insbesondere Di-n-octylsuccinat und Di-iso-octylsuccinat, und Di-(iso-nonyl)cyclohexan-1,2-dicarboxylat.

15

Der Anteil an den zuvor beschriebenen aprotischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln am Gesamtgewicht des Mittels beträgt in der Regel weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%.

20

Einige dieser aprotischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel haben adjuvante, d.h. insbesondere wirkungsfördernde Eigenschaften. Dies gilt insbesondere für besagte Mono- und Dicarbonsäuren. Unter diesem Aspekt können derartige Adjuvantien als Teil einer weiteren Formulierung (stand alone-Produkt) mit den erfindungsgemäßen Mitteln zu einem zweckmäßigen Zeitpunkt, in der Regel kurz vor der Applikation, vermischt werden.

25

30 Andererseits sind protische bzw. polare Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel zu nennen, z.B. C₂-C₈-Monoalkohole wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, Cyclohexanol und 2-Ethylhexanol, C₃-C₈-Ketone wie Diethylketon, t-Butylmethylketon und Cyclohexanon, sowie aprotische Amine, wie N-Methyl- und N-Octylpyrrolidon.

35

Der Anteil an den zuvor beschriebenen protischen bzw. polaren Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln am Gesamtgewicht des Mittels wird erfindungsgemäß gering gehalten und beträgt in der Regel weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-%.

40

Auch Antiabsetzmittel können insbesondere für Suspensionskonzentrate verwendet werden. Diese dienen vor allem zur rheologischen Stabilisierung. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang mineralische Produkte, z.B. Bentonite, Talcite und Herktorite, zu nen-

45

nen.

Weitere gegebenenfalls brauchbare Zusätze sind z.B. unter Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden, nichtphytotoxischen Ölen und Ölkonzentraten, Antidriftreagenzien, Antischaummitteln, insbesondere solchen vom Silicon-Typ, beispielsweise das von der Firma Wacker vertriebene Silicon SL, und ähnlichem zu finden.

10 Gemäß einer besonderen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Mittel, umfassend

15 (a1) 2 bis 35 Gew.-% wenigstens eines Wirkstoffs, der ausgewählt ist unter Wirkstoffen aus der Klasse der Triazole, vorzugsweise (a11) Metconazol und/oder (a12) Tebuconazol, oder eines landwirtschaftlich nutzbaren Salzes davon;

20 (a2) 20 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Wirkstoffs der Formel (III), vorzugsweise (a21) N,N,N-Trimethyl-N- β -chlorethylammoniumchlorid der Formel (IIIa) und (a22) N,N-Dimethylpiperidiniumchlorid der Formel (IIIb) bzw. der entsprechenden Borate;

25 (b) 5 bis 40 Gew.-% wenigstens einer Carbonsäure der Formel (I), vorzugsweise Propionsäure und/oder Milchsäure; und vorteilhafterweise

30 (c) 15 bis 45 Gew.-% eines oberflächenaktiven Hilfsmittels, das ausgewählt ist unter (c1) Alkylglukosiden, (c2) Alkylsulfonaten, Alkylsulfaten, Alkylarylsulfonaten und Alkylarylsulfaten sowie (c3) quaternären Ammoniumsalzen.

35 Eine besondere Ausführungsform dieser Mittel sind wäßrige Mittel, vorzugsweise mit 20 bis 45 Gew.-% Wasser (Komponente d).

Im Übrigen könne diese Mittel weitere Hilfsstoffe enthalten, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 10 Gew.-%.

40 Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Dazu werden zumindest Teile der Komponenten zusammengegeben. Hierbei ist zu beachten, daß Produkte, insbesondere handelsübliche Produkte, verwendet werden können, deren Bestandteile zu unterschiedlichen Komponenten beitragen können. Beispielsweise kann ein bestimmtes Tensid in einem aprotischen Lösungsmittel gelöst sein, so daß dieses Produkt zu den erfindungsgemäßen Komponenten (c) und (e) beitragen kann. Ferner können geringe Anteile an unerwünschten Substanzen, z.B. den oben

45

25

erwähnten protischen bzw. polaren Lösungs- und Verdünnungsmitteln, mit handelsüblichen Produkten eingebracht werden. Als Gemisch sind die zusammengegebenen Produkte dann in der Regel intensiv miteinander zu einem homogenen Gemisch zu vermengen und 5 erforderlichenfalls - z.B. im Falle von Suspensionen, zu vermahlen.

Beispielsweise können wässrige Wirkstofflösungen der quaternären Wirkstoffe der Formel III in einer Konzentration von 50 bis 80 10 Gew.-% vorgelegt und unter Rühren die Hilfsstoffe eingearbeitet werden. Anschließend kann man die Mischung mit einem Konzentrat eines Triazols, wie z. B. Metconazol, in einer Carbonsäure, z.B. in Propionsäure oder Milchsäure, versetzen. Alternativ kann zunächst der Triazol-Wirkstoff mit der Carbonsäure gelöst und vor- 15 gelegt werden.

Nimmt man an, dass die leicht basischen Teilstrukturen der heterocyclischen Triazol-Ringe der Wirkstoffe der Komponente (a1) 20 beim Lösen mit den Carbonsäuren zunächst in die korrespondierenden, im Allgemeinen kristalline Verbindungen darstellenden Onium-Verbindungen übergehen und erst bei weiterer Zugabe von Carbonsäure erneut gelöst werden, ist es verfahrenstechnisch vorteilhaft, zunächst die Carbonsäuren vorzulegen und dann die festen 25 Triazol-Wirkstoffe zuzugeben bzw. einzurühren.

Das Vermengen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Homogenisieren mit geeigneten Vorrichtungen wie KPG- oder Magnetrührern.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung erfindungsgemäßer Mittel als Bioregulator bei einer Reihe verschiedenartiger Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise im Pflanzenanbau, z.B. in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

35

Bioregulatorische Wirkstoffe können z.B. das Pflanzenwachstum beeinflussen (Wachstumsregulatoren).

40

Eine bioregulatorische Anwendung ist z.B. die Beeinflussung des oberirdischen Pflanzenlängenwachstums (Wuchs- oder wachstumsregulatorisch). Es können praktisch alle Entwicklungsstadien einer Pflanze erfaßt werden.

45

So läßt sich beispielsweise das vegetative Sproßwachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert. Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs auf; außerdem ist eine dunklere

26

Blattfärbung zu beobachten. Als vorteilhaft für die Praxis erweist sich eine verminderte Intensität des Wachstums von Gräsern an Straßenrändern, Hecken, Kanalböschungen und auf Rasenflächen wie Park-, Sport- und Obstanlagen, Zierrasen und Flugplätzen, so daß der arbeits- und kostenaufwendige Rasenschnitt reduziert werden kann. Auch bei vielen Zierpflanzenarten ist ein kompakterer Wuchs wünschenswert.

Von wirtschaftlichem Interesse ist auch die Erhöhung der Standfestigkeit von lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Raps und Sonnenblumen. Die dabei verursachte Verkürzung und Verstärkung der Sproßachse verringert oder beseitigt die Gefahr des "Lagerens" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte. Wichtig ist auch die wachstumsregulatorische Anwendung zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser Kulturpflanze ermöglicht. Bei Obst- und anderen Bäumen lassen sich mittels Wachstumsregulation Schnittkosten einsparen. Gleichzeitig wird ein günstigeres Verhältnis zwischen vegetativem Wachstum und Fruchtbildung erzielt. Außerdem kann die Alternanz von Obstbäumen durch Wachstumsregulation gebrochen werden. Durch die wachstumsregulatorische Anwendung kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z. B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.

Auch läßt sich beispielsweise bei Winterraps die Frostresistenz durch Wachstumsregulation erheblich erhöhen. Dabei werden die jungen Rapspflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winterfröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen in der vegetativen Entwicklung zurückgehalten. Das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse werden gehemmt. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen verringert, die zum vorzeitigen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generative Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z. B. Wintergetreide ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch wachstumsregulatorische Behandlung im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Dadurch kann der erhöhten Frostempfindlichkeit und - wegen der relativ geringen Blatt- bzw. Pflanzenmasse - auch dem Befall mit verschiedenen Krankheiten (z. B. Pilzkrankheit) vorgebeugt werden. Die Hemmung des vegetativen Wachstums ermöglicht außerdem bei vielen Kulturpflanzen eine dichtere Bepflanzung des Bodens, so daß ein Mehrertrag bezogen auf die Bodenfläche erzielt werden kann.

27

Außerdem lassen sich durch Wachstumsregulation Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzielen. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern, Wurzeln und 5 Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Zitrusfrüchten zu erhöhen, den Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummibäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren. Dabei können die Wirkstoffe Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen Stoffwechsel bzw. 10 durch Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generativen Wachstums verursachen. Durch Pflanzenwachstumsregulation lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Entwicklungsstadien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der 15 Ernte erreichen.

Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Zitrusfrüchten, Oliven 20 oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, das heißt die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht- bzw. Blatt- und Sproßteil der Pflanze ist auch für ein gut kontrolliertes Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich. 25 lich.

Durch Wachstumsregulation kann weiterhin der Wasserverbrauch von Pflanzen reduziert werden. Dies ist besonders wichtig für landwirtschaftliche Nutzflächen, die unter einem hohen Kostenaufwand 30 künstlich bewässert werden müssen, z.B. in ariden oder semiariden Gebieten. Durch die wachstumsregulatorische Anwendung läßt sich die Intensität der Bewässerung reduzieren und damit eine kostengünstigere Bewirtschaftung durchführen. Unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren kann es zu einer besseren Ausnutzung des 35 vorhandenen Wassers kommen, weil u. a. die Öffnungsweite der Stomata reduziert wird, eine dickere Epidermis und Cuticula ausgebildet werden, die Durchwurzelung des Bodens verbessert wird, die transpirierende Blattoberfläche reduziert wird, oder das Mikroklima im Kulturpflanzenbestand durch einen kompakteren Wuchs günstig 40 beeinflusst wird.

Für Zierpflanzen, vor allem für Obstbäume und insbesondere für Raps ist die erfindungsgemäße Anwendung von besonderer Bedeutung.

45 Die erfindungsgemäße Verwendung der Wirkstoffkombination (a1) und (a2) als Bioregulator zeigt bei einer Reihe verschiedenartiger Anwendungsmöglichkeiten im Pflanzenanbau, sowohl in der Landwirt-

28

schaft als auch im Gartenbau, Vorteile gegenüber den Einzelwirkstoffen. Insbesondere können die an sich zur Bioregulation erforderlichen Aufwandmengen an einzelnen Wirkstoffen im Rahmen der erfindungsgemäßen kombinierten Anwendung reduziert werden. So ist
5 eine Reduktion der bei Anwendung der Einzelkomponenten für eine bestimmte biologische Wirkungen erforderlichen Aufwandmengen um mehr als 20 %, vorteilhafterweise um mehr als 30 % und insbesondere um mehr als 40 % möglich. Beispielsweise können erfindungsgemäß die Aufwandmenge an Wirkstoffen der Formel (III) auf weniger
10 als 500 g und vorzugsweise weniger als 350 g pro ha, und die Aufwandmenge an Metconazol der Formel (II) oder landwirtschaftlich nutzbarer Salze davon, auf weniger als 100 g und vorzugsweise weniger als 50 g und insbesondere weniger als 30 g pro ha bemessen werden. Überdies liefern vorteilhafte und besonders ausgewählte
15 Hilfsmittelzugaben darüber hinaus vielfach eine bessere biologische Eigenschaften als die Summenwirkung der Einzelkomponenten im Tankmixverfahren.

Ein besonderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung wenigstens eines bioregulatorisch wirksamen Wirkstoffs
20 aus der Klasse der Triazole in Kombination mit wenigstens einem Wirkstoff der Formel (III) als Bioregulator zur Verbesserung des Wurzelwachstums. Zweck dieser Verwendung ist vor allem die Ausbildung einer erhöhten Anzahl an Wurzelsträngen, längerer Wurzeln
25 und/oder einer erhöhten Wurzeloberfläche. Dadurch wird das Aneignungsvermögen der Pflanzen für Wasser und Nährstoffe verbessert. Dies bringt Vorteile insbesondere bei leichten, z.B. sandigen Böden, und/oder bei Niederschlagsmangel. Im Herbst wird insbesondere bei Winterraps eine größere Speicherwurzel ausgebildet, so
30 daß im Frühjahr das neue Wachstum intensiver erfolgen kann. Das verbesserte Wurzelsystem sorgt im Frühjahr für eine festere Verankerung des Sprosses im Boden, so daß die Pflanzen deutlich standfester sind. Bei anderen Pflanzen repräsentiert die Speicherwurzel ganz oder zum großen Teil das zu erntende Pflanzenorgan (z.B. andere Brassicaceen, wie Rettich und Radieschen, aber
35 auch Zuckerrüben, Möhren oder Chicoree).

Die Verbesserung des Wurzelwachstums ist insbesondere dann von Vorteil, wenn dies bei gleichzeitiger Reduktion des vegetativen
40 Wachstums, also insbesondere unter Hemmung des Sproßlängenwachstums (Einkürzung) und/oder unter Reduktion der Blatt- bzw. Pflanzenmasse erfolgt. Demnach richtet sich die vorliegende Verwendung vorteilhafterweise auf eine Verringerung des Quotienten aus Sproßmasse zu Wurzelmasse.

29

Diese auf die Wurzelausbildung gerichtete Anwendung erfolgt insbesondere im Getreideanbau, z.B. für Weizen, Gerste, Hafer und Roggen sowie Mais und Reis, und ganz besonders bei Pflanzen, die Speicherwurzeln ausbilden, wie Brassicaceen, z.B. Rettich und Radieschen, vor allem Raps und insbesondere Winterraps, und Zuckerrüben, Möhren oder Chicoree. In diesem Zusammenhang ist insbesondere der Rapsbau zu nennen, wo die Verbesserung des Wurzelwachstums besonders deutlich zum Tragen kommt. Praktisch kann diese auf die Wurzelausbildung gerichtete Anwendung besondere Bedeutung bei bestimmten Gegebenheiten erlangen, z.B. bei relativ trockenen Böden und/oder während der Phase, in der die Pflanze das Wurzelsystem ausbildet. Bei gleichzeitiger Reduktion des Sproßlängenwachstums ergeben sich durch das verbesserte Wurzelwachstum besondere Vorteile.

15

Die erfindungsgemäße Verwendung der beschriebenen Wirkstoffe beinhaltet im Rahmen der Behandlung ein Verfahren. Dabei wird eine wirksame Menge an Wirkstoffkomponente (a1) und gegebenenfalls eine wirksame Menge an Wirkstoffkomponente (a2), in der Regel der landwirtschaftlichen Praxis entsprechend formuliert, auf die zu behandelnde Anbaufläche ausgebracht. Vorzugsweise werden die Wirkstoffkomponenten durch Spritzung über das Blatt der Pflanze zugeführt. Grundsätzlich kann die Aufwandmenge infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit stark variiert werden. Typischerweise betragen die Applikationsmengen 0,3-3 l pro ha, insbesondere 0,5-2,0 l/ha.

Spritzfähige Brühen enthalten normalerweise 0,0001 bis 10, vorzugsweise 0,001 bis 5, und insbesondere 0,002 bis 2,0 Gew.-% an Wirkstoffkomponente (a). Zur Herstellung einer üblichen Spritzbrühe können beispielsweise 0,2 bis 5,0, vorzugsweise 0,3 bis 3,0 und insbesondere 0,35 bis 2,0 l eines Komponente (a) enthaltenden erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrats mit Wasser auf 10 bis 2000 l, vorzugsweise 50 bis 1500 l und insbesondere 100 bis 1000 l verdünnt werden. Der Spritzbrühe können gegebenenfalls 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% (bezogen auf Spritzbrühe) an weiteren anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Tensiden, Hilfsmitteln, Polymeren und/oder weiteren Wirkstoffen zugesetzt werden. Beispielhafte Stoffe für derartige Tenside und weitere Hilfsmittel sind nachstehend beschrieben. Insbesondere sind Stärke und Stärkederivate, z.B. eine Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Stärke (Nu-Film der Union Carbide Corp.) sowie Spreitmittel und Extender, wie Vapor Guard der Miller Chemical & Fertilizer Corp., zu nennen. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Mittel ist es, bei der Zubereitung der Spritzbrühe und deren Applikation

ohne weitere, insbesondere die vorstehend genannten, Tankmix-Additive auskommen zu können.

Die Applikation der Mittel kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Versprühen der Spritzbrühen mit einer fahrbaren Spritzmaschine mittels feinstverteilender Düsen. Die hierfür gebräuchlichen Geräte und Arbeitstechniken sind dem Fachmann bekannt.

- 10 Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung sind Mengenangaben im allgemeinen auf das Gesamtgewicht des Mittels zu beziehen, sofern nicht anderes angegeben ist. Der Ausdruck "im wesentlichen" bezeichnet erfindungsgemäß in der Regel ein prozentuales Verhältnis von wenigstens 90 %, vorzugsweise von wenigstens 95 % und insbesondere von wenigstens 98 %.

Im Rahmen der vorliegenden Beschreibung umfassen Begriffe wie Alkyl, Alkoxy, etc. geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, Stearyl, n-Eicosyl, vorzugsweise mit - soweit nichts anderes angegeben ist - 1 bis 25, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Der Begriff "Alkenyl" steht für geradkettige oder verzweigte, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-fach ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen, vorzugsweise mit - soweit nichts anderes angegeben ist - 1 bis 25, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind hier die Reste ein- oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren zu nennen.

Der Begriff "Halogen" steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor und vor allem für Chlor.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

40

Referenzbeispiel 1: Lösungseigenschaften

Die folgende Versuchsserie beschreibt Löseversuche und die vorteilhafte Verwendung von Carbonsäuren als Lösemittel für Triazole im Vergleich zu anderen Lösemitteln.

Tabelle 1: Löslichkeit von Triazolen in ausgewählten Hilfsstoffen

| | | Löslichkeit von Triazolen [%] bei 20 °C | | | |
|----|---|---|------------|-------------|--------------------------------------|
| 5 | Lösungsmit- tel | Epoxi- conazol | Metconazol | Tebuconazol | Epoxic./Metc. in Mischung 10:6 |
| | Aromatic 200 | 3,8 | 7,6 | | |
| 10 | Solvesso 150 | 2,1 | 3,2 | | |
| | Propion- säure | 39,5 | > 30 | 57,2 | 21,9 |
| | Milchsäure | 11,4 | | | |
| 15 | Essigsäure | | | 62,2 | |
| | NOP | 11,4 | 38,16 | | |
| | NMP | 22,6 | 49,7 | | |
| | Milchsäure: Lutensol ON 70 2:1 | | 31,4 | | |
| 20 | NOP: Luten- sol ON 70 2:1 | | 34,9 | | |
| 25 | γ-Butyrol- acton: Lu- tensol ON 70 2:1 | | 26,5 | | |

Bei Epoxiconazol und anderen Triazolen zeigt Propionsäure ähnliche oder deutlich bessere Löseeigenschaften als NMP, NOP oder γ-Butyrolacton. Analoges gilt in Kombination mit oberflächenaktiven Hilfsmittel aus der Reihe der Alkohololigoethoxylate und Alkoholpolyethoxylate.

35 Herstellungsbeispiele

Referenzbeispiel 2: Formulierungen

Die in Beispiel 1 eingesetzten Tankmischungen werden hergestellt, indem man ein Emulsionskonzentrat mit 90 g/l Metconazol und ein wäßriges Konzentrat mit 600 g/l Mepiquatchlorid (Versuch T1) per Magnetührer miteinander vermischt.

Die Fertigformulierungen F1 bis F15 werden hergestellt, indem man die Triazole zur vorgelegten Carbonsäure gibt und dabei zur schnelleren Lösung auf 40-60°C erwärmt. Anschließend werden die

32

nicht-wässrigen und danach gegebenenfalls die wässrigen Hilfsmittel oder Wirkstoffe zugeben.

Die Mischungen werden zuletzt durch 2-stündiges Nachrühren bei
5 Raumtemperatur homogenisiert. Typische Ansatzgrößen sind 20 bis 100 g Fertigformulierung.

10 MQC und CCC werden jeweils als wässriges Vorkonzentrat (mit 600 g/l MQC bzw. 750 g/l CCC) eingesetzt. Sofern nicht anders angegeben sind bei nachfolgender Tabelle diese Wirkstoffe auf berechnete 100 Gew.-% angeben. Die Wasseranteile der Vorkonzentrate wurden der Gesamtwassermenge zugeschlagen.

15 Tabelle 2: Wirk- und Hilfsstoffe bestimmter SL-Formulierungen, angegeben als ["Bezeichnung"/"g/l"], vorbehaltlich anderer Angaben, Restanteil Wasser (ad 1 l)

| 20 | Bsp | Komponente | | | |
|----|-----|------------|---------|---------|---|
| | | (a1) | (a2) | (b) | (c) |
| | F1 | Met/21 | MQC/300 | Prop/70 | AG6202/240 Lutensol ON70/160 |
| | F2 | Met/21 | MQC/300 | Prop/70 | AG6202/160 HOE S4212/240 |
| 25 | F3 | Met/21 | MQC/300 | Prop/70 | AG6202/240 Wettol EM 11/160 |
| | F4 | Met/21 | MQC/300 | Prop/70 | Rew UTM/200 Emulgon EL20/100 Pluronic PE 9200/100 |
| 30 | | | | | |

Tabelle 3: Wirk- und Hilfsstoffe bestimmter SL-Formulierungen, angegeben als ["Bezeichnung"/"Gew-%"], vorbehaltlich anderer Angaben, Restanteil Wasser (ad 1 l)

35

| 40 | Bsp | Komponente | | | | |
|----|-----|------------|------|------------|---|-----------------|
| | | (a1) | (a2) | (b) | (c) | weiteres |
| | F5 | Met/4,36 | - | Prop/12,96 | AG6202/44,44 Lutensol ON70/4,63 Wettol EM11/29,62 | Silicon SL/0,09 |

45

33

| | | | | | | |
|----|-----|------------------|----------|------------|---|-------------------------|
| 5 | F6 | Met/4,36 | - | Prop/14,54 | Lutensol TO8/33,93 Benzylalko- hol/8,73 Rhenalyd WL922/9,7 | Silicon SL/0,097 |
| 10 | F7 | Met/4,36 | - | Prop/14,53 | Lutensol TO8/33,9 Benzylalko- hol/8,72 Rhenalyd WL922/9,69 | Silicon SL/0,097 |
| 15 | F8 | Met/5 Epox/10 | - | Prop/10 | Lutensol AP10/20 | Solvesso 200/55 |
| | F9 | Met/5 Epox/10 | - | - | Lutensol AP10/30 | Solvesso 200/55 |
| 20 | F10 | Tebu/6,5 | CCC/30 | Prop/27,3 | Lutensol ON30/18,18 | |
| | F11 | Tebu/6,5 | CCC/30 | Prop/27,3 | Lutensol ON70/18,18 | |
| | F12 | Tebu/6,5 | CCC/30 | - | Lutensol ON30/18,18 | Benzylalko- hol/27,3 |
| | F13 | Tebu/6,5 | CCC/30 | - | Lutensol ON70/18,18 | Benzylalko- hol/27,3 |
| 25 | F14 | Met/2,8 | MQC/25,2 | - | AG6202/23,3 Lutensol A-LBS/9,3 Lutensol A3N/9,3 | NaOH/1,21 |
| 30 | F15 | Met/2,8 | MQC/25,2 | - | AG6202/23,3 Lutensol A-LBS/9,3 Lutensol A3N/9,3 | NaOH/1,21 |

35

Beispiele 1: Biologische Wirksamkeit (Sproßlängenwachstum)

40 Winterraps (cv. Pronto) wurde im Herbst ausgesät und etwa einen Monat später den Angaben in Tabelle 3 entsprechend behandelt. Einige Wochen später wurde das Sproßlängenwachstum sowie die Wurzelbildung beurteilt. Die Ergebnisse zum Längenwachstum sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

45

Tabelle 3: Sproßlängenwachstum in Winterraps (Bonitur A1 and A2)

| | Wirkstoff | [g/ha] | Stadium A1: Wuchshöhe [cm] | Stadium A1:Wuchs- höhe [%] | Stadium A2: Wuchshöhe [cm] | Stadium A2:Wuchs- höhe [%] |
|----|-----------|--------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Kontrolle | - | 20 | 100 | 35 | 100 |
| 5 | T1 | 428 | 15 | 75 | 19 | 54 |
| | | 642 | 15 | 75 | 15 | 43 |
| | S1 | 400 | 20 | 100 | 34 | 96 |
| | S2 | 600 | 20 | 100 | 34 | 96 |
| 10 | S2 | 28 | 16 | 81 | 21 | 61 |
| | S2 | 42 | 15 | 75 | 20 | 57 |
| | S2 | 84 | 15 | 75 | 16 | 46 |
| | F1 | 428 | 15 | 75 | 19 | 54 |
| | F1 | 642 | 15 | 75 | 15 | 43 |
| 15 | F2 | 428 | 15 | 75 | 16 | 46 |
| | F2 | 642 | 14 | 69 | 14 | 39 |
| | F3 | 428 | 15 | 75 | 13 | 36 |
| | F3 | 642 | 13 | 63 | 10 | 29 |
| 20 | F4 | 428 | 15 | 75 | 20 | 57 |
| | F4 | 642 | 14 | 69 | 14 | 39 |

Die Ergebnisse zeigen, dass Mepiquatchlorid allein nur eine leichte Einkürzung bei der 2. Bonitur liefert. Die Einkürzungswirkung von Metconazol ist dagegen stark ausgeprägt. Dennoch findet man im Tankmix beider Wirkstoffe und bei den erfindungsgemäßen, lagestabilen Fertigformulierungen F1-4 deutliche synergistische Effekte. Besonders fällt die Variante F3 auf, die mit Pro-
pionsäure und dem Alkylglukosid zwei vorteilhafte und erfindungsgemäße Hilfsstoffe aufweist.

Beispiele 2: Homogenität und Lagerstabilität

Die Mischungen F5-7 waren auch bei einer Temperaturbelastung bis 50 °C 3 Monate lagerstabil und einphasig. Die Variante F7 war leicht trüb, in sich aber noch homogen. Die leichten Trübungen sind verursacht durch das Antischaummittel Silicon SL.

Die Mischungen F8, F10 und F11 waren klare, homogene Lösungen ohne Kristallanteil und zeigten im Tankmixverfahren als 1 %-ige Lösung kein kristallines Sediment. Die Mischung F9 hingegen war ein 2-Phasensystem, in der die Flüssigphase heterogene Feststoffanteile aufwies. Ein Tankmix ließ sich nicht herstellen.

35

Die Mischungen F12 bis F15 belegen, dass auch unter Zusatz von Benzylalkohol in Abwesenheit der Carbonsäure lediglich 2-phasige, heterogene Gemische erhalten werden, die nicht applizierbar sind.

- 5 Die in obigen Beispielen verwendeten Wirk- und Hilfsstoffe sind in nachfolgender Tabelle 4 erläutert.

Tabelle 4:

| | | | |
|----|----------------|--|-----------------|
| 10 | Name | Strukturtyp/Einsatzstoff | Hersteller |
| | CCC | Chlorcholinchlorid, Chlormequat-Chlorid | |
| | MQC | Mepiquatchlorid | |
| 15 | Met | Metconazol | |
| | Tebu | Tebuconazol | |
| | Epox | Epoxiconazol | |
| | Prop | Propionsäure | |
| | NOP | N-Octylpyrrolidon | |
| 20 | NMP | N-Methylpyrrolidon | |
| | AG6202 | 2-Ethylhexylglukosid | Witco |
| | Emulgon EL20 | Rizinusöl x 20 EO | BASF |
| | HOE S4212 | Tallölfettaminethoxylat | Clariant |
| 25 | Lutensol A3N | C12/14-Fettalkohol x 3 EO | BASF AG |
| | Lutensol A7N | C12/14-Fettalkohol x 7 EO | BASF AG |
| | Lutensol A-LBS | Dodecylbenzolsulfonsäure | BASF AG |
| | Lutensol AP10 | Nonylphenol x 10 EO | BASF AG |
| 30 | Lutensol ON30 | C9/11-Fettalkohol x 3 EO | BASF AG |
| | Lutensol ON70 | C9/11-Fettalkohol x 7 EO | BASF AG |
| | Lutensol TO8 | i-C13-Oxoalkohol x 8 EO | BASF AG |
| | Rhenalyd WL922 | wasserlösliches, modifiziertes Leinöl | Neste-Chemicals |
| 35 | Rewocid UTM | Undecylensäureamidopropyl-N-trimethyl-ammonium-methosulfat | Witco |
| | Silicon SL | Polydimethylsiloxan | Wacker |
| 40 | Solvesso 150 | aromatischer Kohlenwasserstoff, alkyliert | Exxon |
| | Solvesso 200 | aromatischer Kohlenwasserstoff, alkyliert | Exxon |
| | Wettol EM11 | Ca-Alkylarylsulfonat | BASF AG |

Patentansprüche

1. Mittel, umfassend

5

(a1) wenigstens einen Wirkstoff aus der Klasse der Triazole oder ein landwirtschaftlich nutzbares Salz davon,

10

(b) wenigstens eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäure,

wobei das Molverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a1) größer als 1 ist.

15 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a1) größer als 4 ist.

20 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure ausgewählt ist unter Carbonsäuren der Formel (I)



wobei R^3 , R^4 , R^5 und n die folgenden Bedeutungen haben:

25

R^3 Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, oder C_1 - C_{25} -Alkenyl;

R^4 Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, oder C_1 - C_{25} -Alkenyl;

30

R^5 Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen; und

n 0, 1, 2 oder 3, oder

35

R^4 und R^5 zusammen genommen mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, eine Carbonylgruppe bilden.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß

40

R^3 für Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl steht;

R^4 Wasserstoff ist;

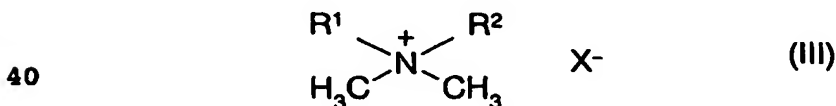
R^5 für Wasserstoff oder Hydroxy steht; und

45

n 1 ist.

37

5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure ausgewählt ist unter Propionsäure, Milchsäure, Ölsäure, Essigsäure und Glyoxylsäure.
- 5 6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (b) am Gesamtgewicht des Mittels mehr als 2,5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 4 Gew.-% und insbesondere mehr als 5 Gew.-% ausmacht.
- 10 7. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (b) am Gesamtgewicht des Mittels weniger als 70 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% und insbesondere weniger als 40 Gew.-% ausmacht.
- 15 8. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff aus der Klasse der Triazole ausgewählt ist unter (a11) Metconazol, (a12) Epoxiconazol, (a13) Tebuconazol, (a14) Triadimenol, (a15) Triadimefon,
- 20 (a16) Cyproconazol (a17) Uniconazole, (a18) Paclobutrazol und (a19) Ipconazol.
9. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (a1) am Gesamtgewicht des Mittels mehr als 1 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 2
- 25 Gew.-% und insbesondere mehr als 2,5 Gew.-% ausmacht.
10. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (a1) am Gesamtgewicht des Mittels weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger
- 30 als 40 Gew.-% und insbesondere weniger als 35 Gew.-% ausmacht.
11. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend
- 35 (a2) wenigstens einen Wirkstoff der Formel (III)



wobei R¹, R² und X die folgenden Bedeutungen haben:

45 R¹ C₁-C₄-Alkyl;

38

R^2 C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclopentenyl, Halogen- C_1 - C_6 -Alkyl; oder worin R^1 und R^2 zusammen einen Rest $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)-CH=CH-(CH_2)-NH-$ darstellen;

5

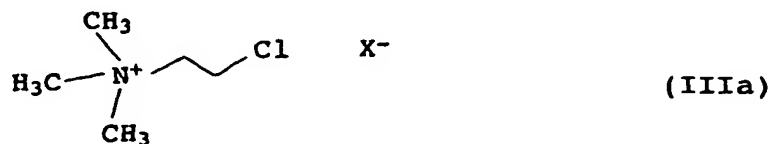
X eine anionische Gruppe.

12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff der Formel (III) ausgewählt ist unter

10

(a21) N,N,N-Trimethyl-N- β -chlorethyl-ammoniumsalzen der Formel (IIIa),

15



20

(a22) N,N-Dimethylpiperidiniumsalzen der Formel (IIIb)

25



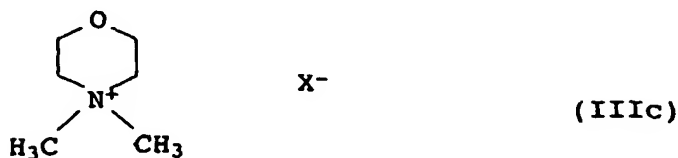
30

35

und

(a23) N,N-Dimethylmorpholiniumsalzen der Formel (IIIc)

40



45

39

worin X^- für Cl^- oder $1/m \cdot [M_x B_y O_z (A)_v]^{m-} \cdot w (H_2O)$ steht, wobei

- 5 M für ein Kation eines landwirtschaftlich nutzbaren Metalls, Wasserstoff oder Ammonium steht;
 B Bor ist;
 O Sauerstoff ist;
 A eine chelat- oder komplexbildende Gruppe ist, die mit wenigstens einem Boratom oder einem landwirtschaftlich
10 nutzbaren Kation assoziiert ist;
 x einer Zahl von 0 bis 10 entspricht;
 y einer Zahl von 1 bis 48 entspricht;
 v einer Zahl von 0 bis 24 entspricht;
 z einer Zahl von 0 bis 48 entspricht;
15 m einer ganzen Zahl von 1 bis 6 entspricht;
 w einer Zahl von 0 bis 24 entspricht.
13. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es flüssig und homogen ist.
- 20 14. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend
 (c) wenigstens ein oberflächenaktives Hilfsmittel.
- 25 15. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (c) am Gesamtgewicht des Mittels mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 15 Gew.-% und insbesondere mehr als 20 Gew.-% ausmacht.
- 30 16. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (c) am Gesamtgewicht des Mittels weniger als 60 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% und insbesondere weniger als 45 Gew.-% ausmacht.
- 35 17. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Hilfsmittel ausgewählt ist unter (c1) Alkylglykosiden, (c2) Alkylsulfonaten, Alkylsulfaten, Alkylarylsulfonaten und Alkylarylsulfaten, sowie (c3) quaternierten Ammoniumsalzen.
- 40 18. Mittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (c1) am Gesamtgewicht des Mittels mehr als 2 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 10 Gew.-% und insbesondere mehr als 15 Gew.-% ausmacht.

40

19. Mittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (c1) am Gesamtgewicht des Mittels weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 40 Gew.-% und insbesondere weniger als 35 Gew.-% ausmacht.

5

20. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend
(d) Wasser.

- 10 21. Mittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (d) am Gesamtgewicht des Mittels mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 20 Gew.-% und insbesondere mehr als 25 Gew.-% ausmacht.

- 15 22. Mittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (d) am Gesamtgewicht des Mittels weniger als 60 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% und insbesondere weniger als 45 Gew.-% ausmacht.

- 20 23. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 22, als Bioregulator im Pflanzenanbau.

24. Verwendung nach Anspruch 23, im Rapsbau.

- 25 25. Verwendung nach Anspruch 23 oder 24, zur Verbesserung des Wurzelwachstums.

26. Verwendung nach Anspruch 25, wobei sich die Verbesserung des Wurzelwachstums in einer erhöhten Anzahl an Wurzelsträngen,
30 in längeren Wurzeln und/oder einer erhöhten Wurzeloberfläche äussert.

27. Verwendung nach einem der Ansprüche 23 bis 26 im Tankmix-Verfahren.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08837

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/653 A01N43/76 A01N43/40 A01N33/12 //(A01N43/653,43:76,43:40,33:12,25:30),(A01N43/76,25:30), (A01N43/40,25:30),(A01N33/12,25:30) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|------------|--|-----------------------|---|--|--|---|--|--|---|---|------------------------|---|--|----------------|------|--|--|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>EP 0 453 899 A (BAYER AG) 30 October 1991 (1991-10-30) the whole document ---</td> <td></td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0 351 195 A (CHEMICCA LTD) 17 January 1990 (1990-01-17) the whole document ---</td> <td></td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 328 466 A (XYLOCHIMIE) 16 August 1989 (1989-08-16) examples ---</td> <td>1,3, 5-10, 13-22</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 095 242 A (ICI PLC) 30 November 1983 (1983-11-30) claims 1,4,6; examples ---</td> <td>1-10, 13-27</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">-/--</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | A | EP 0 453 899 A (BAYER AG) 30 October 1991 (1991-10-30) the whole document --- | | A | EP 0 351 195 A (CHEMICCA LTD) 17 January 1990 (1990-01-17) the whole document --- | | X | EP 0 328 466 A (XYLOCHIMIE) 16 August 1989 (1989-08-16) examples --- | 1,3, 5-10, 13-22 | X | EP 0 095 242 A (ICI PLC) 30 November 1983 (1983-11-30) claims 1,4,6; examples --- | 1-10, 13-27 | -/-- | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | EP 0 453 899 A (BAYER AG) 30 October 1991 (1991-10-30) the whole document --- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | EP 0 351 195 A (CHEMICCA LTD) 17 January 1990 (1990-01-17) the whole document --- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | EP 0 328 466 A (XYLOCHIMIE) 16 August 1989 (1989-08-16) examples --- | 1,3, 5-10, 13-22 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | EP 0 095 242 A (ICI PLC) 30 November 1983 (1983-11-30) claims 1,4,6; examples --- | 1-10, 13-27 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| -/-- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "G" document member of the same patent family | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search 10 October 2003 | | Date of mailing of the international search report 23/10/2003 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Bertrand, F | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08837

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 287 787 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 26 October 1988 (1988-10-26) cited in the application the whole document ----- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 03/08837

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0453899 | A | 30-10-1991 | DE 4013522 A1 | 31-10-1991 |
| | | | AU 638327 B2 | 24-06-1993 |
| | | | AU 7596691 A | 07-11-1991 |
| | | | BR 9101691 A | 26-11-1991 |
| | | | CA 2041168 A1 | 28-10-1991 |
| | | | DE 59100762 D1 | 10-02-1994 |
| | | | DK 453899 T3 | 07-03-1994 |
| | | | EP 0453899 A1 | 30-10-1991 |
| | | | ES 2062597 T3 | 16-12-1994 |
| | | | HU 58454 A2 | 30-03-1992 |
| | | | JP 2963233 B2 | 18-10-1999 |
| | | | JP 4225901 A | 14-08-1992 |
| | | | US 5206225 A | 27-04-1993 |
| | | | ZA 9103161 A | 29-01-1992 |
| EP 0351195 | A | 17-01-1990 | NZ 225428 A | 26-03-1991 |
| | | | AT 111300 T | 15-09-1994 |
| | | | AU 633497 B2 | 04-02-1993 |
| | | | AU 3793989 A | 18-01-1990 |
| | | | BR 8903512 A | 13-03-1990 |
| | | | DE 68918187 D1 | 20-10-1994 |
| | | | DE 68918187 T2 | 03-08-1995 |
| | | | EP 0351195 A2 | 17-01-1990 |
| | | | ES 2059761 T3 | 16-11-1994 |
| | | | FI 893441 A | 16-01-1990 |
| | | | JP 2059501 A | 28-02-1990 |
| | | | PT 91183 A ,B | 08-02-1990 |
| | | | ZA 8905274 A | 25-04-1990 |
| EP 0328466 | A | 16-08-1989 | FR 2626740 A1 | 11-08-1989 |
| | | | AT 75372 T | 15-05-1992 |
| | | | BR 8900509 A | 03-10-1989 |
| | | | DE 68901346 D1 | 04-06-1992 |
| | | | EP 0328466 A1 | 16-08-1989 |
| | | | ES 2030994 T3 | 16-11-1992 |
| | | | FI 890582 A | 09-08-1989 |
| | | | JP 1308212 A | 12-12-1989 |
| | | | PT 89642 A ,B | 04-10-1989 |
| | | | US 5013748 A | 07-05-1991 |
| EP 0095242 | A | 30-11-1983 | AU 1422483 A | 24-11-1983 |
| | | | BR 8302478 A | 17-01-1984 |
| | | | CA 1208125 A1 | 22-07-1986 |
| | | | DK 218783 A | 18-11-1983 |
| | | | EP 0095242 A2 | 30-11-1983 |
| | | | GB 2119653 A | 23-11-1983 |
| | | | JP 58210001 A | 07-12-1983 |
| | | | NZ 204006 A | 13-09-1985 |
| | | | ZA 8303110 A | 29-02-1984 |
| EP 0287787 | A | 26-10-1988 | JP 1755418 C | 23-04-1993 |
| | | | JP 4043881 B | 20-07-1992 |
| | | | JP 59204105 A | 19-11-1984 |
| | | | AU 568848 B2 | 14-01-1988 |
| | | | AU 2729084 A | 08-11-1984 |
| | | | CA 1223135 A1 | 23-06-1987 |
| | | | DE 3485346 D1 | 23-01-1992 |
| | | | EP 0127944 A2 | 12-12-1984 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08837

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0287787 | A | EP 0287787 A1 | 26-10-1988 |
| | | KR 9200861 B1 | 30-01-1992 |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/08837

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N43/653 A01N43/76 A01N43/40 A01N33/12
 //(A01N43/653,43:76,43:40,33:12,25:30),(A01N43/76,25:30),
 (A01N43/40,25:30),(A01N33/12,25:30)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|------------------------|
| A | EP 0 453 899 A (BAYER AG) 30. Oktober 1991 (1991-10-30) das ganze Dokument | |
| A | EP 0 351 195 A (CHEMICCA LTD) 17. Januar 1990 (1990-01-17) das ganze Dokument | |
| X | EP 0 328 466 A (XYLOCHIMIE) 16. August 1989 (1989-08-16) Beispiele | 1,3, 5-10, 13-22 |
| X | EP 0 095 242 A (ICI PLC) 30. November 1983 (1983-11-30) Ansprüche 1,4,6; Beispiele | 1-10, 13-27 |
| | --- -/- | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, F

INTERNATIONALER VERERBENBERICHT

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/08837

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | <p>EP 0 287 787 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 26. Oktober 1988 (1988-10-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> | |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/08837

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0453899 | A | 30-10-1991 | DE 4013522 A1 31-10-1991 |
| | | | AU 638327 B2 24-06-1993 |
| | | | AU 7596691 A 07-11-1991 |
| | | | BR 9101691 A 26-11-1991 |
| | | | CA 2041168 A1 28-10-1991 |
| | | | DE 59100762 D1 10-02-1994 |
| | | | DK 453899 T3 07-03-1994 |
| | | | EP 0453899 A1 30-10-1991 |
| | | | ES 2062597 T3 16-12-1994 |
| | | | HU 58454 A2 30-03-1992 |
| | | | JP 2963233 B2 18-10-1999 |
| | | | JP 4225901 A 14-08-1992 |
| | | | US 5206225 A 27-04-1993 |
| | | | ZA 9103161 A 29-01-1992 |
| EP 0351195 | A | 17-01-1990 | NZ 225428 A 26-03-1991 |
| | | | AT 111300 T 15-09-1994 |
| | | | AU 633497 B2 04-02-1993 |
| | | | AU 3793989 A 18-01-1990 |
| | | | BR 8903512 A 13-03-1990 |
| | | | DE 68918187 D1 20-10-1994 |
| | | | DE 68918187 T2 03-08-1995 |
| | | | EP 0351195 A2 17-01-1990 |
| | | | ES 2059761 T3 16-11-1994 |
| | | | FI 893441 A 16-01-1990 |
| | | | JP 2059501 A 28-02-1990 |
| | | | PT 91183 A ,B 08-02-1990 |
| | | | ZA 8905274 A 25-04-1990 |
| EP 0328466 | A | 16-08-1989 | FR 2626740 A1 11-08-1989 |
| | | | AT 75372 T 15-05-1992 |
| | | | BR 8900509 A 03-10-1989 |
| | | | DE 68901346 D1 04-06-1992 |
| | | | EP 0328466 A1 16-08-1989 |
| | | | ES 2030994 T3 16-11-1992 |
| | | | FI 890582 A 09-08-1989 |
| | | | JP 1308212 A 12-12-1989 |
| | | | PT 89642 A ,B 04-10-1989 |
| | | | US 5013748 A 07-05-1991 |
| EP 0095242 | A | 30-11-1983 | AU 1422483 A 24-11-1983 |
| | | | BR 8302478 A 17-01-1984 |
| | | | CA 1208125 A1 22-07-1986 |
| | | | DK 218783 A 18-11-1983 |
| | | | EP 0095242 A2 30-11-1983 |
| | | | GB 2119653 A 23-11-1983 |
| | | | JP 58210001 A 07-12-1983 |
| | | | NZ 204006 A 13-09-1985 |
| | | | ZA 8303110 A 29-02-1984 |
| EP 0287787 | A | 26-10-1988 | JP 1755418 C 23-04-1993 |
| | | | JP 4043881 B 20-07-1992 |
| | | | JP 59204105 A 19-11-1984 |
| | | | AU 568848 B2 14-01-1988 |
| | | | AU 2729084 A 08-11-1984 |
| | | | CA 1223135 A1 23-06-1987 |
| | | | DE 3485346 D1 23-01-1992 |
| | | | EP 0127944 A2 12-12-1984 |

INTERNATIONALER RESEARCH-BERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abzeichen

PCT/EP 03/08837

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|-------------------------------|
| EP 0287787 A | | EP 0287787 A1 KR 9200861 B1 | 26-10-1988 30-01-1992 |
| <hr/> | | | |